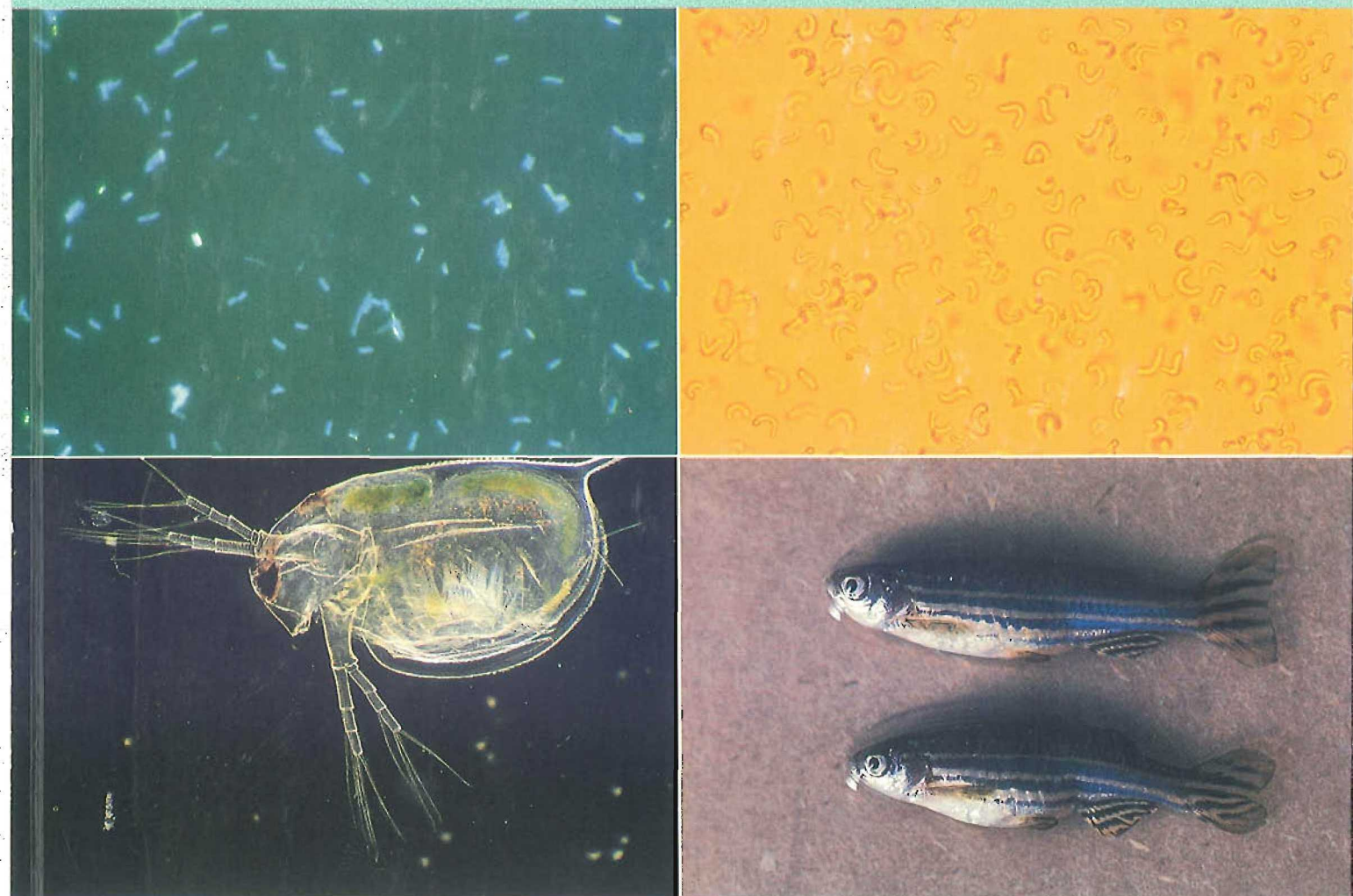


189



MATTI VERTA (toim.)

HAPPIKEMIKAALIEN KÄYTTÖÖN PERUSTUVAN MASSANVALKAISUN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSIA

- OSA I: YHTEENVETORAPORTTI
OSA II: KEMIALLINEN JA BIOLOGINEN KARAKTERISOINTI
OSA III: MALLIEKOSYSTEEMITUTKIMUS ECF- JA TCF-SULFAATTIMASSAN TUOTANNOSTA
AIHEUTUVIEN PILOT-KÄSITELTYJEN VALKAISIMOJÄTEVESIEN VAIKUTUKSISTA
OSA IV: KOMPLEKSIINMUODOSTAJAT MALLIEKOSYSTEEMISSÄ JA VESISTÖISSÄ
OSA V: KIRJALLISUUSELVELYTYS

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUS
Helsinki 1994

MATTI VERTA (toim.)

HAPPIKEMIKAALIEN KÄYTTÖÖN PERUSTUVAN MASSANVALKAISUN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSIA

OSA I: YHTEENVETORAPORTTI

OSA II: KEMIALLINEN JA BIOLOGINEN KARAKTERISOINTI

OSA III: MALLIEKOSYSTEEMITUTKIMUS ECF- JA TCF-SULFAATTIMASSAN TUOTANNOSTA
AIHEUTUVIEN PILOT-KÄSITELTYJEN VALKAISIMOJÄTEVESIEN VAIKUTUKSISTA

OSA IV: KOMPLEKSINMUODOSTAJAT MALLIEKOSYSTEEMISSÄ JA VESISTÖISSÄ

OSA V: KIRJALLISUUSSELVITYS

Etukannen kuvat: *Vibrio fisheri*, *Selenastrum capricornutum*, *Daphnia magna*, *Branchydanio rerio*

Kuvat: Kimmo Kuusinen, Jukka Ahtiainen ja Jukka Järvi

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA koskevat tilaukset:
Painatuskeskus Oy, PL 516, 00101 Helsinki
puh. (90) 566 0266/julkaisumyynti

ISBN 951-47-9700-0
ISSN 0786-9592

Helsinki 1994

SISÄLLYS

	Sivu
ALKUSANAT	4
OSA I Yhteenvetoraportti	5
OSA II Kemiaallinen ja biologinen karakterisointi	39
OSA III Malliekosysteemitutkimus ECF- ja TC-sulfaattimassan tuotannosta aiheutuvien pilot-käsiteltyjen valkaisimojätevesien vaikutuksista	85
OSA IV Kompleksinmuodostajat malliekosysteemissä ja vesistöissä	155
OSA V Kirjallisuusselvitys	169

ALKUSANAT

Sulfaattiselluloosan valmistuksen kehitys on ollut 1980-luvun loppupuolelta lähtien nopeaa. Sellu keitetään yleisesti aikaisempaa alhaisempaan ligniinipitoisuuteen, mikä osaltaan on vauhdittanut myös sellun valkaisun kehittymistä. Suomessa onkin vuoden 1993 aikana luovuttu täysin alkuainekloorin käytöstä valkaisussa ja siirrytty kehittyneempiin valkaisumenetelmiin. Näitä ovat ns. ECF-valkaisu, missä vaikuttavina kemikaaleina voivat olla hapen ja peroksidin lisäksi klooridioksidi. TCF-valkaisussa ei käytetä kloorikemikaaleja lainkaan, vaan valkaisu perustuu happikemikaalien käyttöön. Uusin sovellutus on otsonin käyttö valkaisukemikaalina.

Prosessien ja valkaisun kehityksen johdosta on valkaisuvesien vaikutuksista käytettävissä oleva tieto vanhentunut. Tämän johdosta vesi- ja ympäristöhallitus kutsui 8.3.1993 Suomen selluteollisuuden edustajat neuvotteluun tarkoituksena perustaa yhteisvoimin projekti uusien valkaisumenetelmien jätevesivaikutusten tutkimiseksi. Tavoitteena oli saada käsitys otsonin ja peroksidin käyttöön perustuvan valkaisun jätevesien ominaisuuksista ja ympäristövaikutuksista mahdollisimman monipuolisesti ja suhteellisen lyhyellä aikataululla.

Yhteistoimin perustettu projekti "Happikemikaalien käyttöön perustuvan massanvalmistuksen ympäristövaikutuksista" jakautui jätevesien kemialliseen ja biologiseen karakterisointiin sekä malliekosysteemillä tehtyihin vaikutusten määrittelyyn. Sen tutkimusbudjetti oli n. 1,8 milj. markkaa. Tutkimukset käynnistyivät kesällä 1993.

Projektin toteutuksen ja rahoituksen osapuolina olivat vesi- ja ympäristöhallitus, A. Ahlström Osakeyhtiö, Enso-Gutzeit Oy, Oy Finnish Peroxides Ab, Keskuslaboratorio Oy, Kymmene Oy, Oy Metsä-Botnia Ab, Sunila Oy, Veitsiluoto Oy ja Yhtyneet Paperitehtaat Oy. Lisäksi projektia on rahoittanut brasilialainen yhtiö.

Projektin seurantaryhmän puheenjohtajana on ollut toimistopäällikkö Seppo Ruonala ja sihteerinä sekä projektin koordinoijana DI Gun Sannholm. Jäseninä ovat olleet limnologi Pertti Heinonen vesi- ja ympäristöhallituksesta, vanhempi insinööri Mikko Anttalainen Turun vesi- ja ympäristöpiiristä, johtaja Erkki Kiiskilä A. Ahlström Osakeyhtiöstä, ympäristönsuojelupäällikkö Eeva Punta Enocell Oy:stä, tuotepäällikkö Ulf Smeds Oy Finnish Peroxides Ab:sta, johtaja Raimo Malinen Keskuslaboratorio Oy:stä, ympäristönsuojelujohtaja Esko Meloni Kymmene Oy:stä, johtaja Kosti Kukkonen Oy Metsä-Botnia Ab:sta, asiakaspalvelu- ja ympäristönsuojelupäällikkö Merja Strengell Sunila Oy:stä, selluteollisuuden t & k-päällikkö Hannu Nurmesniemi Veitsiluoto Oy:stä, ympäristönsuojelupäällikkö Reino Lammi Oy Wisaforest Ab:sta, johtaja Mauno Ruhanen Yhtyneet Paperitehtaat Oy:stä ja tutkimuspäällikkö Pirkko Molkentin-Matilainen Metsäteollisuus ry:stä.

Projektin tutkijat ovat olleet vesien- ja ympäristöntutkimuslaitokselta, Keskuslaboratoriosta sekä Ympäristöntutkijaryhmästä.

HAPPIKEMIKAALIEN KÄYTTÖÖN PERUSTUVAN MASSANVALKAISUN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSIA

OSA I Yhteenvetoraportti, vaihe I (1993 - 1994 kevät)

Matti Verta¹⁾, Jukka Tana²⁾, Ari Langi³⁾, Gun Sannholm⁴⁾, Jukka Ahtiainen¹⁾,
Tarja Nakari¹⁾, Jukka Puustinen¹⁾

¹⁾ Vesi- ja ympäristöhallitus, Vesien- ja ympäristöntutkimuslaitos
PL 250, SF-00101 Helsinki

²⁾ Suomen Ympäristötutkijaryhmä Oy
Tekniikantie 12, SF-02150 Espoo

³⁾ Oy Keskuslaboratorio KCL
PL 70, SF-02151 Espoo

⁴⁾ Vesi- ja ympäristöhallitus, teollisuustoimisto
PL 250, SF-00101 Helsinki

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

Julkaisija
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä
Elokuu 1994

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)

Matti Verta, Jukka Tana, Ari Langi, Gun Sannholm, Jukka Ahtiainen, Tarja Nakari ja Jukka Puustinen

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Happikemikaalien käyttöön perustuvan massanvalkaisun ympäristövaikutuksia

Osa I Yhteenvetoraportti, vaihe I (syksy 1993 – kevät 1994)

Julkaisun laji

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispvm

Tutkimusraportti

Julkaisun osat

Osa I Yhteenvetoraportti

Osa II Kemiaallinen ja biologinen karakterisointi

Osa III Malliekosysteemitutkimus

Osa IV Kompleksinmuodostajat vesistöissä

Osa V Kirjallisuusselvitys

Tiivistelmä

Tutkimusprojektin tavoitteena oli selvittää otsonin ja peroksidin käyttöön perustuvan valkaisun jätevesien ominaisuudet ja ympäristövaikutukset monipuolisesti nopealla aikataululla. Tutkimuksessa selvitettiin jätevesien ominaisuuksia ja biologisia vaikutuksia laajalla kemiallisten analyysien ja toksisuustestien valikoimalla sekä rantavyöhykettä kuvaavassa malliekosysteemissä (mesokosmos). Lisäksi tutkittiin massassa olevien metallien sitomiseen käytettyjen yhdisteiden (kompleksinmuodostajien) esiintymistä jätevesissä ja vesistöissä.

Kloorikaasuttoman (Elemental Chlorine Free, ECF) ja happikemikaaleilla (Total Chlorine Free, TCF) tapahtuvan valkaisun jätevesien orgaanisen aineen koostumuksessa ei havaittu suuria eroja. Jätevesien orgaanisesti sitoutuneen kloorin määrä (AOX) vaihteli käytettyjen valkaisu-kemikaalien mukaan. Sekä TCF- että ECF-valkaisun jätevedet olivat toksisia ennen niiden aktiivilietekäsittelyä, mutta toksisuuden erot eivät olleet merkittäviä. Toksisuutta selitti parhaiten jätevesien orgaanisen aineen määrä (COD), fenoliset yhdisteet sekä rasva- ja hartsihapot, jotka ovat puuperäisiä. AOX ei selittänyt toksisuutta eikä myöskään jätevesien vaikutuksia malliekosysteemikokeissa. Aktiivilietekäsittely poisti sekä ECF- että TCF-jätevesien toksisuuden.

Malliekosysteemissä tutkitun TCF-jäteveden orgaaninen aines oli helpommin hajoavaa ja organismeille helpommin käytettävissä kuin ECF-jäteveden. Toksisuutta tai ekosysteemin toiminnan estymistä kuvaavat vaikutukset olivat vähäisiä tutkituilla jätevesipitoisuuksilla. Vaikutukset olivat pikemmin rehevöittäviä. Vaikutukset kaloihin näkyivät selvimmän energia-aineenvaihdunnassa sekä maksan toiminnassa. Jäteveden käsittely pilot-mittakaavaisessa aktiivilietelaitoksessa ei vähentänyt TCF-veden vaikutuksia, mutta pienensi ECF-veden vaikutuksia. Aikaisempiin vastaaviin tutkimuksiin verrattuna tutkittujen jätevesien vaikutukset olivat pienimpien joukossa.

Kompleksinmuodostajia löytyi vastaanottavissa vesistöissä pääosin orgaanisista sedimenteistä. Ilmiö havaittiin myös muilla kuin selluteollisuuden jätevesien vaikutusalueilla. Jatkotutkimukset ovat tarpeellisia asian varmistamiseksi.

Asiasanat (avainsanat)

Massateollisuus, valkaisu, jätevesi, ympäristövaikutukset, malliekosysteemi, kemiallinen analyysi, toksisuus, kompleksinmuodostajat, orgaaninen aine

Muut tiedot

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja
– sarja A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Kokonaissivumäärä

S. 3-38

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Painatuskeskus Oy
PL 156, 00101 Helsinki

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus
PL 250, 00101 Helsinki

PRESENTATIONSBLAD

Utgivare
Vatten- och miljöstyrelsen

Utgivningsdatum
Augusti 1994

Författare (uppgifter om organet: namn, ordförande, sekreterare)

Matti Verta, Jukka Tana, Ari Langi, Gun Sannholm, Jukka Ahtiainen, Tarja Nakari och Jukka Puustinen

Publikation (även den finska titeln)

Miljökonsekvenser vid blekning av massa med syrekemikalier

Del I Sammandragsrapport, etapp I (1993 - våren 1994)

Typ av publikation

Forskningsrapport

Uppdragsgivare

Datum för tillsättandet av organet

Publikationens delar

Del I Sammandragsrapport

Del IV Komplexbildare i recipienten

Del II Kemisk och biologisk karakterisering

Del V Litteraturoversikt

Del III Försök i modellekosystem

Referat

Forskningsprojektets målsättning var, att mångsidigt och snabbt utreda egenskaperna hos och miljökonsekvenserna av avloppsvatten från massablekning med peroxid och ozon. Avloppsvattnens egenskaper och biologiska effekter undersöktes med hjälp av ett brett urval kemiska analyser och toxicitetstester samt i modellekosystem efterliknande littoralzonen. Förekomsten av komplexbildare i avloppsvattnena och i recipienten undersöktes också.

Några större skillnader mellan sammansättningen av den organiska substansen i avloppsvattnen från blekning utan klorgas (Elemental Chlorine Free, ECF) och blekning med enbart syrekemikalier (Total Chlorine Free, TCF) framkom inte. Mängden organiskt bundet klor (AOX) varierade beroende på använda blekkemikalier. Avloppsvattnen från såväl TCF- som ECF-blekning var toxiska före aktivslambehandling. Skillnaden i toxicitet var inte stor. Toxiciteten korrelerade bäst med mängden organisk substans (COD), fenolära föreningar samt fett- och hartssyror, som härstammar från veden. AOX korrelerade inte med toxiciteten och inte heller med de effekter, som kunde iaktas i modellekosystemförsöken. Aktivslambehandlingen avlägsnade både ECF- och TCF-avloppsvattnets toxicitet.

Av de avloppsvatten, som undersöktes i modellekosystem, var den organiska substansen i avloppsvattnet från TCF-blekning lättare nedbrytbar och lättare tillgänglig för organismer än den från ECF-blekning. De effekter, som beskriver toxicitet och hämning i ekosystemet, var små vid de utspädningar, som användes i undersökningen. Påverkan var snarare eutrofierande. Effekter på fisk framkom tydligast i energimetabolismen samt i leverfunktionen. Behandlingen i en aktivslamanläggning i pilot-skala minskade inte TCF-avloppsvattnets effekter, men ECF-avloppsvattnets effekter minskade. Jämfört med resultat från andra undersökningar var de nu erhållna effekterna bland de lägsta.

Komplexbildare kunde återfinnas i recipienten främst i det organiska sedimentet. Detta kunde även iaktas i andra områden än de, som påverkas av massaindustrins avloppsvatten. Ytterligare undersökningar är nödvändiga för att säkerställa resultaten.

Sakord (nyckelord)

Massaindustri, blekning, avloppsvatten, miljöpåverkan, mesokosmos, analytik, toxicitet, komplexbildare, organiska ämnen

Ovriga uppgifter

Seriens namn och nummer

Vatten- och miljöförvaltningens publikationer
- serie A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Sidantal

S. 3-38

Språk

Finska

Pris

Sekretessgrad

Offentlig

Distribution

Tryckericentralen Ab
PB 516, 00101 Helsingfors, Finland

Förlag

Vatten- och miljöstyrelsen
PB 250, 00101 Helsingfors, Finland

DOCUMENTATION PAGE

Published by
National Board of Waters and the Environment

Date of publication
August 1994

Author(s)

Matti Verta, Jukka Tana, Ari Langi, Gun Sannholm, Jukka Ahtiainen, Tarja Nakari and Jukka Puustinen

Title of publication

Environmental effects of ECF- and TCF-bleached pulp mill effluents
Part I Summary report, phase I (1993 – spring 1994)

Type of publication

Research report

*Commissioned by**Parts of publication*

Part I Summary report

Part II Chemical and biological characterization

Part III Model ecosystem studies

Part IV Complexing agents in surface waters

Part V Literature review

Abstract

The objective of the project was to study the characteristics and effects of ozone- and peroxide-based bleaching of pulp. The chemical characteristics as well as biological effects were measured with a large variety of analyses, toxicity tests and model ecosystem (mesocosm) experiments. Moreover, the occurrence of complexing agents was studied in three recipients.

The chemical composition of organic constituents of Elemental Chlorine Free (ECF) and Total Chlorine Free (TCF) pulp bleach effluents did not show large differences. The amount of Absorbed Organic Chlorine (AOX) was proportional to the use of chlorine in bleaching. Both TCF- and ECF-bleached effluents were toxic before secondary treatment with no significant differences. The toxicity was best explained by the total amount of organic compounds (COD) in the effluents, phenolic compounds and fatty and resin acids originating from wood material. AOX did not explain toxicity or the effects found in model ecosystems. The toxicity of effluents was almost totally eliminated by secondary treatment.

The differences between effects of ECF and TCF bleachery effluents in model ecosystems were small. The organic material of the TCF effluent was more easily degradable and available to organisms compared to the ECF effluent. The effects indicating toxicity or inhibition in the functional parameters of the ecosystem were low at the effluent concentration levels studied. The effects observed were eutrophying. The effects seen in fish were mostly found in energy metabolism and liver function. The effects of the ECF effluent decreased during secondary (pilot) treatment, whereas those of the TCF effluent did not. Compared to earlier studies with pulp mill effluents, the effects of the presently tested effluents were among the lowest. Results indicated a correlation between COD (kg t^{-1} pulp) and the effects found, but now correlation between effects and AOX (kg t^{-1} pulp).

Complexing agents were found in recipients mainly in organic rich sediments, but observed at reference sites as well.

Keywords

Pulp industry, bleaching, waste water, environmental effects, mesocosms, chemical analysis, toxicity, complexing agents, organic matter

*Other information**Series (key title and no.)*

Publications of the Water and Environment
Administration – series A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Pages

P. 3-38

Language

Finnish

*Price**Confidentiality*

Public

Distributed by

Painatuskeskus Oy
P.O. Box 516, FIN-00101 Helsinki, Finland

Publisher

National Board of Waters and the Environment
P.O. Box 250, FIN-00101 Helsinki, Finland

OSA I

SISÄLLYS

	Sivu
1 JOHDANTO	13
1.1 Yleistä	13
1.2 Projektin tavoitteet	14
1.3 Projektin toteutus	14
2 MENETELMÄT	15
2.1 Laitosten prosessikuvaukset	15
2.2 Tutkitut jätevesinäytteet	20
2.3 Vesistö- ja malliekosysteeminäytteet	21
2.4 Kemiallinen karakterisointi	22
2.5 Biologinen karakterisointi	24
2.6 Malliekosysteemikoe	25
3 TULOKSET	26
3.1 Kemiallinen karakterisointi	26
3.2 Jätevesien toksisuus	27
3.3 Toksisuutta selittävät tekijät	28
3.4 Kompleksinmuodostajat malliekosysteemissä ja vesistöissä	31
3.5 Vesistövaikutukset malliekosysteemillä arvioituna	32
4 JOHTOPÄÄTÖKSET	34
KIRJALLISUUS	36
LIITE	38

1 JOHDANTO

1.1 Yleistä

Huhtikuun lopulla v.1993 Suomessa otettiin käyttöön täysmittakaavainen koelaitos koivusellun otsonivalkaisua varten. Toisella sellutehtaalla on myös syksystä 1993 lähtien valkaistu sulfaattisellua otsonilla. Näiden kahden tehtaan lisäksi otsonivalkaisuun siirrytään lähitulevaisuudessa mahdollisesti myös muilla tehtailla. Samanaikaisesti on muidenkin happikemikaalien mm. peroksidin käyttö massan valkaisukemikaalina yleistymässä. Useammalla tehtaalla Suomessa valmistetaan kokonaan ilman kloorikemikaaleja valkaistua massaa (TCF-valkaisu, Total Chlorine Free). Kaikki valkaistua sellua valmistavat tehtaat Suomessa valkaisevat tänä päivänä ilman kloorikaasua.

Otsonin ja peroksidin käyttöön perustuvien (ECF, Elemental Chlorine Free) valkaisumenetelmien jätevesien kemiallisesta koostumuksesta sekä niiden ympäristövaikutuksista löytyy hyvin vähän julkaistua tietoa. Myös kloorikaasuvalkaisusta luopumisen vaikutuksia valkaisuodosten koostumukseen ja vesistöön menevän jäteveden vesistövaikutuksiin on toistaiseksi tutkittu hyvin vähän.

Valkaisukemikaalina otsoni on hyvin tehokas. Otsonointiolosuhteet on valittava harkiten, jotta vältetään tietyissä olosuhteissa syntyvien radikaalien epäselektiiviset reaktiot puun komponenttien kanssa. Otsonivalkaisu muuttaa todennäköisesti valkaisu-jätevesien koostumusta verrattuna konventionaalisiin kloorikemikaaleilla valkaistuihin jätevesiin. On mahdollista, että jätevesien koostumuksen muutos vaikuttaa niiden käsiteltävyyteen ja aiheuttaa vesistössä aiemmasta eroavia vaikutuksia.

Kemiallisen massan valkaisussa oli Suomessa vuoteen 1993 mennessä käytetty vähän kompleksinmuodostajia (EDTA ja DTPA). Otsonin sekä peroksidin käyttö valkaisussa edellyttää kompleksinmuodostajien käyttöä, mikä muuttaa jätevesien koostumusta esim. typen osalta. Toistaiseksi sellutehtaiden purkuvesistöjen voidaan olettaa olevan suhteellisen vapaita tehdasperäisistä kompleksinmuodostajista. Kompleksinmuodostajia on joutunut vesistöihin pesuainejääminä kunnallisisten jätevesien mukana, sekä mekaanisen massan peroksidivalkaisussa.

Edellä todetun vuoksi katsottiin happikemikaalien käyttöön perustuvan valkaisun vaikutusten monipuolinen selvittäminen tarpeelliseksi. Otsonivalkaisuun siirtyville laitoksille on vesi- ja ympäristöhallinnon taholta esitetty velvoitetta selvittää jätevesien koostumusta, käsiteltävyyttä, myrkyllisyyttä ja vaikutuksia vesistössä. Yhdistämällä osittain yksittäisten tehtaiden selvityselvoitteet ja sellaiset tutkimuskohteet, jotka ovat paremmin yleistettävissä yhdeksi laajaksi tutkimusprojektiksi, haluttiin välttää päällekkäistä työtä.

Projektin tulokset palvelevat kaikkia osapuolia, myös niitä yhtiöitä, jotka vasta suunnittelevat otsonivalkaisuun tai peroksidi-valkaisuun siirtymistä sekä prosessiteknikan kehitystyötä.

1.2 Projektin tavoitteet

Kaksivuotisen tutkimusprojektin tavoitteena on saada käsitys otsonin ja peroksidin käyttöön perustuvan valkaisun jätevesien ominaisuuksista ja ympäristövaikutuksista mahdollisimman monipuolisesti suhteellisen nopealla aikataululla ja niin, että nyt tehtävät selvitykset ovat kaikkien osapuolten, teollisuuden, viranomaisten sekä tutkimus- ja kehitystahojen hyödynnettävissä.

Kemiallisella ja biologisella karakterisoinnilla pyritään arvioimaan jätevesien koostumuksesta ja niiden haitallisuudesta. Monipuolisempi kuva jätevesien mahdollisista vaikutuksista vastaanottavassa vesistössä saadaan tutkimalla jätevesiä malliekosysteemikokeiden avulla. Jätevesien käsiteltävyyttä biologisessa puhdistamossa pyritään selvittämään seuraamalla otsoni- ja peroksidivalkaisua käyttävien tehtaiden puhdistamojen toimintaa. Kompleksinmuodostajien käyttäytyminen ja niiden vaikutukset jätevesien puhdistamossa ja vesistössä on tärkeä happikemikaalien käyttöön liittyvä osa-alue, josta pyritään saamaan enemmän tietoa.

1.3 Projektin toteutus

Projekti koostuu seuraavista osaprojekteista:

- 1) kirjallisuusselvitys
- 2) jätevesien kemiallinen ja biologinen karakterisointi
- 3) kompleksinmuodostajat vesistössä
- 4) malliekosysteemitutkimukset

Projektin alussa tehtiin **kirjallisuusselvitys** koskien peroksidi- ja otsonisuodosten sekä kompleksinmuodostajien (EDTA, DTPA) ominaisuuksia ja ympäristövaikutuksia. Pohjana oli Keskuslaboratorion kirjallisuusselvitys "Metallit ja kompleksinmuodostajat jätevesipäästöinä" (15.10.1992).

Jätevesien karakterisointi käsitti sekä kemiallisen että biologisen karakterisoinnin. Kemiallinen karakterisointi suoritettiin pääasiassa Keskuslaboratoriossa. Vesien- ja ympäristöntutkimuslaitos vastasi metallien määrittämisestä. Liete- ja vesinäytteiden kompleksinmuodostajien määrittämisestä vastasi Oy JuVeGroup Ltd. Biologinen karakterisointi suoritettiin vesien- ja ympäristöntutkimuslaitoksen biologisessa ja mikrobiologisessa laboratoriossa.

Kompleksinmuodostajia koskevan osaselvityksen tavoitteena oli hankkia tietoa EDTA:n ja DTPA:n käyttäytymisestä tehtaiden jätevesiverkostossa sekä pitoisuuksista vesistöissä ennen TCF-valkaisujen käynnistymistä. Lisäksi selvitettiin kompleksinmuodostajien kohtaloa malliekosysteemikokeissa. Sellutehtaiden ulkopuolelta otetut vesistönäytteet (vesi- ja sedimentinäytteet) edustivat siten ko. vesistöjen referenssitilaa ('nollatasoa'), johon tuloksia verrataan, kun kompleksinmuodostajien käyttäytymistä (mm. hajoaminen, kertyminen sedimenttiin) aineiden pitemmän käytön jälkeen seurataan jatkossa.

Biologisilla karakterisointitutkimuksilla pyrittiin saamaan tietoa jätevesien akuutista toksisuudesta. Tutkimuksessa käytettiin kansainvälisesti standardisoituja testimenetelmiä, jotka ovat suhteellisen lyhytaikaisia ja perustuvat useimmiten eliöiden kasvuun,

aineenvaihdunnan tai kuolevuuden mittaamiseen. Testien avulla voidaan alustavasti ja karkeasti arvioida myrkkynuormituksen olemassaoloa ja suuruutta. Ne antavat myös viitteitä siitä, mihin osaan vesiekosysteemiä vaikutukset saattavat kohdistua. Yhdessä kemiallisten analyysitulosten kanssa nämä lyhytaikaistestit antavat lisäksi pohjan nuormitustarkkailun suuntaamiselle.

Luonnossa olosuhteet ovat paljon monimutkaisempia kuin yksinkertaisissa laboratoriotesteissä, eikä muutamilla eliölajeilla tehtyjen laboratoriotestien tuloksia voida suoraan soveltaa ekosysteemitasolle. Varsinaisten vesistövaikutusten selvittäminen vaatii yleensä laajoja ja pitkäaikaisia tutkimuksia purkualueilla. Tässä tapauksessa pidettiin tarpeellisena saada tietoa uusien valkaisumenetelmien vaikutuksista huomattavasti nopeammin.

Malliekosysteemikokeista saatujen kokemusten perusteella on voitu osoittaa, että ne kuvaavat luonnon monipuolisuutta ja olosuhteita luotettavammin kuin lyhytaikaistestit. Malliekosysteemitutkimuksilla on mahdollista selvittää kontrolloiduissa olosuhteissa pienten haitta-ainepitoisuuksien pitkäaikaisvaikutuksia monilajisiin eliöyhteisöihin. Ne ovat nopeammin suoritettavissa kuin varsinaiset vesistötutkimukset ja antavat viitteitä todellisista vaikutuksista luonnossa. Useita tutkimuksia on tehty tavoitteena ennustaa jätevesien "suhteellinen" ympäristövaikutus murtovesiympäristössä Itämeren rannikolla (Rosemarin ym. 1990, Lehtinen ym. 1992, 1993, Tana ym. 1994). Viime aikoina on murtovesien malliekosysteemejä kehitetty myös makean veden olosuhteisiin. Malliekosysteemitutkimusten tuloksia voidaan hyödyntää mm. harkittaessa vesistö-tarkkailun toteuttamista.

Malliekosysteemitutkimukset suoritettiin makean veden malliekosysteemeissä Ympäristötutkijaryhmän toimipisteessä Ruotsin Frykstassa.

Tämä yhteenvetoraportti perustuu alkuperäisiin tutkimusraportteihin II-V, joihin tekstissä viitataan seuraavasti:

- II = Kemiallinen ja biologinen karakterisointi
Raportti vaihe 1 (1993-1994 kevät)
- III = Malliekosysteemitutkimus ECF- ja TC-sulfaattimassan tuotannosta aiheutuvien pilot-käsiteltyjen valkaisimojätevesien vaikutuksia
- IV = Kompleksinmuodostajat malliekosysteemeissä ja vesistöissä
- V = Kirjallisuusselvitys

2 MENETELMÄT

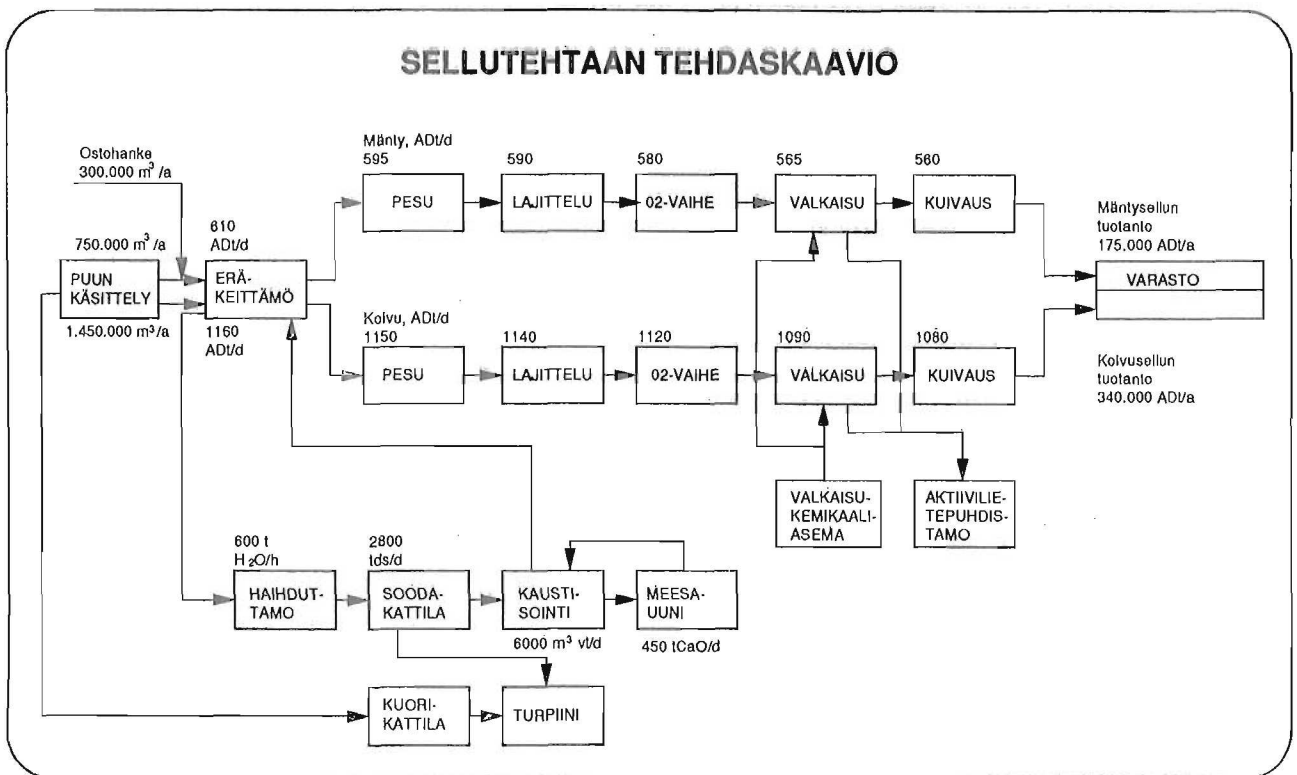
2.1 Laitosten prosessikuvaukset

Enocell Oy, Uimaharju

Enocell Oy tuottaa valkaistua sulfaattisellua kahdella kuitulinjalla, joista toisella tuotetaan mäntysellua ja toisella koivusellua. Tuotanto oli vuonna 1993 364 000 t

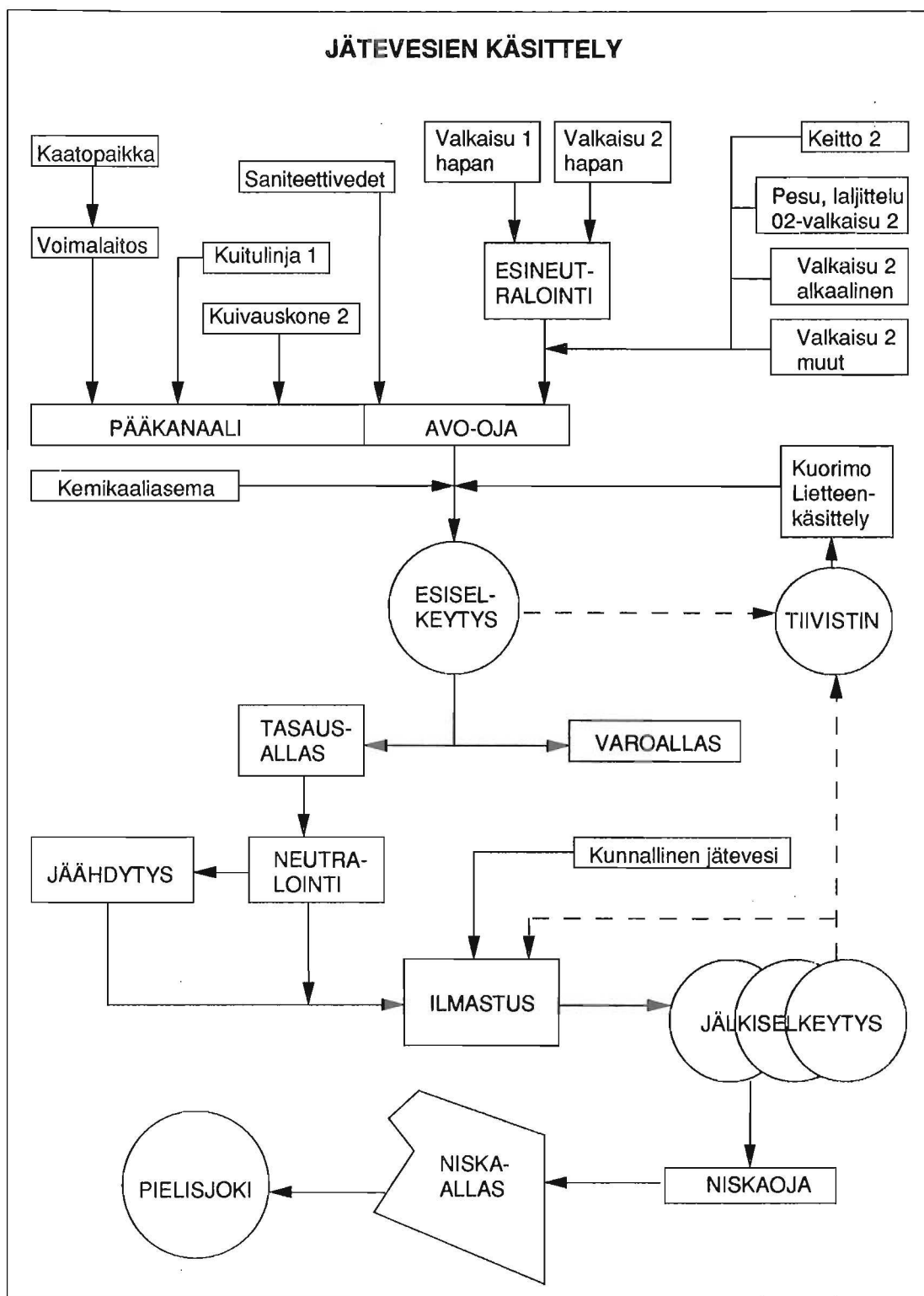
sellua (tuotantokapasiteetti 515 000 t/a), josta n. 60 % on koivusellua. Kemikaalien talteenotto on yhteinen molemmille kuitulinjoille. Sellutehtaan lohkokaaavio muutamalla tunnusluvulla on esitetty kuvassa 1.

Molemmilla linjoilla on mahdollista tuottaa sekä ECF- että TCF-valkaistuja sellulaatuja. Molemmissa linjoissa on jatkettu keitto (eräkeittäminen), happidelignifiointi ja puristinpesu. Kappaluku on keiton jälkeen 15-20 ja happivaiheen jälkeen noin 10 molemmilla puulajeilla. Valkaisusekvenssi on D-E-D-D tuottaessa ECF-selluja ja Q-P-P-P tuottaessa TCF-selluja. ECF-massat valkaistaan täysvaaleuteen eli yli 88 % (ISO). TCF-koivusellun vaaleus on > 85 % (ISO) ja TCF-mäntysellun vaaleus > 83 % (ISO). TCF-sellujen valkaisussa käytetään kompleksinmuodostajia, tavallisesti EDTA:a. Annostus on n. 5 kg EDTA/t sellua.



Kuva 1. Enocell Oy:n tehdaskaavio.

Tehtaan jätevedet käsitellään aktiivilietelaitoksessa, jossa on esiselkeytys, tasaus- ja varoallas, ilmastus ja jälkiselkeytys. Yksinkertainen lohkokaaavio tehtaan jätevesijärjestelmästä on esitetty kuvassa 2. Happamat valkaisu-jätevedet neutraloidaan ennen kuin ne sekoitetaan muihin jätevesiin. Happamien valkaisu-jätevesien määrä on 15-20 m³/t sellua ja alkalisten valkaisu-jätevesien määrä on 10-15 m³/t sellua. Kaikki tehtaan jätevedet johdetaan esiselkeytyksen kautta (65 000 m³/d). Kokonaisjätevesi neutraloidaan ja jäähdytetään tarvittaessa ennen ilmastusta. Ilmastukseen johdetaan myös kunnallinen jätevesi (1 000 m³/d). Viive aktiivilietelaitoksessa on n. 20 h. Ennen kuin aktiivilietelaitoksessa käsitelty jätevesi johdetaan vesistöön on "ekologinen käsittely" altaassa, jossa pieneliöstö, kalat ja kasvit jatkavat jäteveden puhdistusta. Viive tässä altaassa on 3-5 vrk. Primääri- ja bioliete tiivistetään yhdessä ja kuivataan suotonauhapuristimilla. Lietteenkäsittelyn suodosvesi johdetaan pudistamon esiselkeytyk-



Kuva 2. Enocell Oy:n jätevesien käsittely.

seen. Puunkäsittelyssä on kuivakuorinta, joten puunkäsittelyn jätevesimäärä on vähäinen. Kuivattu liete poltetaan kuoren kanssa tehtaan kuorikattilassa.

Häiriötilanteita varten tehtaalla on päästöjen keräilyjärjestelmä.

Aktiivilietelaitoksen (esiselkeytys mukaanluettuna) reduktiot olivat 1993 aikana 96-98% BOD₇:n suhteen, n. 80% COD:n suhteen, 80-85% fosforin suhteen ja 10-50%

typen suhteen. Aktiivilietelaitoksessa lisätään typpeä (urea), mutta fosforin lisäys ei yleensä ole tarpeen.

Tehtaan päästöt vesistöön olivat vuonna 1993:

176 t BOD ₇	1,5 kg/t sellua
5960 t COD _{Cr}	17 kg/t sellua
3,1 t fosforia	9 g/t sellua
41,4 t typpeä	121 g/t sellua
45 t AOX	0,2 kg/t sellua

Tehtaan vedenkulutus oli vuonna 1993 keskimäärin 54 m³/t sellua.

Rikki-päästöt ilmaan olivat vuonna 1993 315 t S sellun valmistuksesta ja 30 t S voimantuotannosta. NO_x-päästöt olivat vastaavasti 840 t ja 450 t NO₂:na laskettuna.

Wisaforest Oy, Pietarsaari

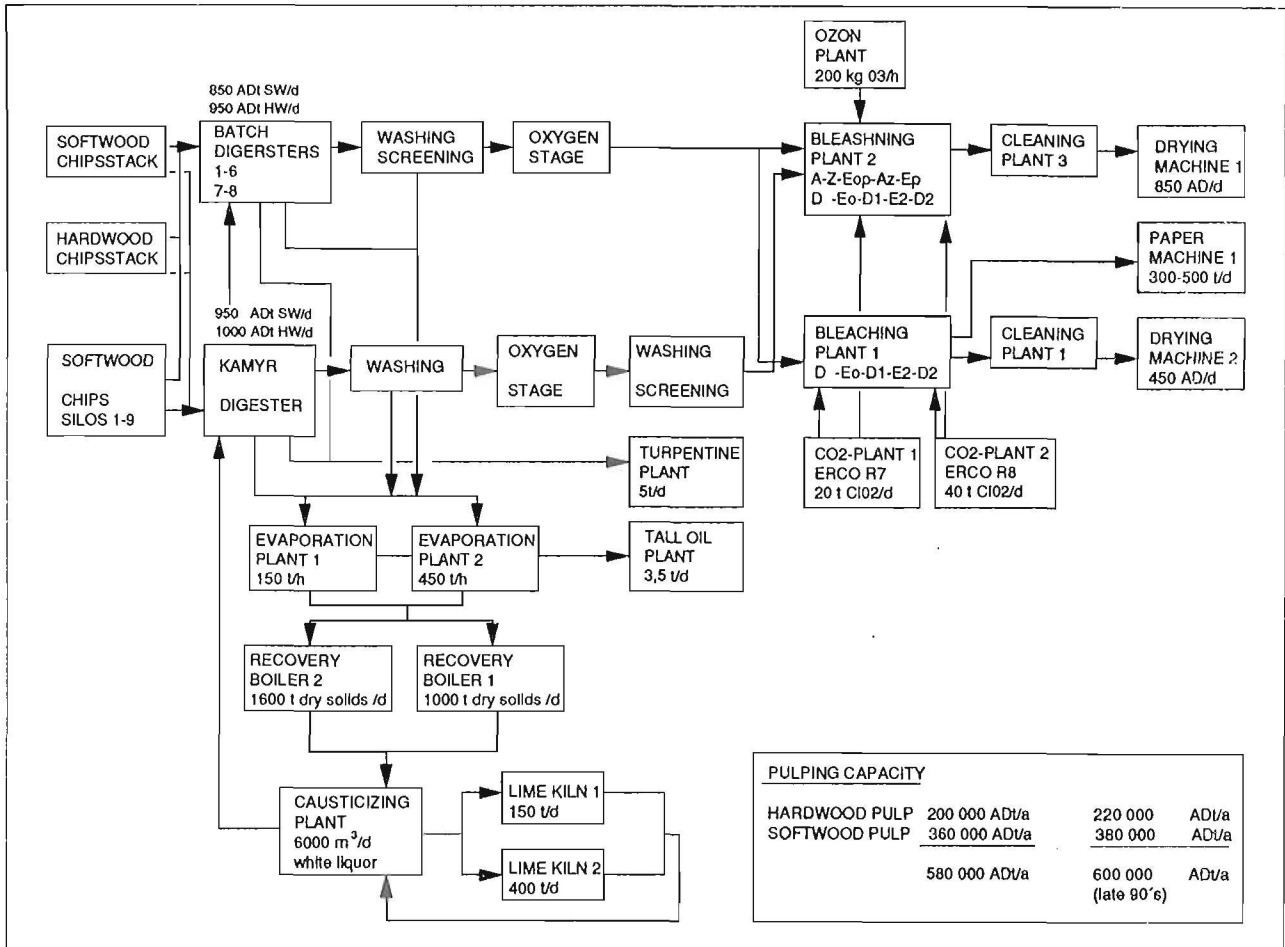
Wisaforest Oy tuottaa valkaistua ja valkaisematonta sulfaattisellua sekä valkaistua ja valkaisematonta voimapaperia. Tuotantokapasiteetit ovat n. 560 000 t sellua ja n. 130 000 t paperia. Puuraakaaineena käytetään havupuuta sekä lehtipuuta, josta osa eucalyptusta. Tuotantomäärät olivat vuonna 1993 442 000 t valkaistua sellua, 82 000 t valkaisematonta sellua ja 138 000 t paperia.

Tehtaan lohkokaaevio on esitetty kuvassa 3. Lohkokaaeviossa on myös esitetty joitakin kapasiteetti-arvoja. Tehtaalla on eräkeittäjä ja vuokeittäjä. Eräkeittäjässä keitetään pääasiassa koivua, mutta myös eucaa ja havua. Tuotantokapasiteetti on 850 ADt/d havupuusellua ja 950 ADt/d lehtipuusellua (AD=Air Dry, ilmakeivä). Vuokeittäjässä keitetään pääasiassa havupuusellua mutta myös koivua. Vuokeittäjän kapasiteetti on 950 ADt/d havupuusellua ja 1000 ADt/d lehtipuusellua.

Eräkeittäjän jälkeen on happivaihe ja valkaisulaitos, jossa on mahdollista valkaista joko klooridioksidilla ($D_0-E_0-D_1-E_2-D_2$) tai otsonilla ja peroksidilla ($A-Z-E_{OP}-A_Z-E_p$). Ennen valkaisimoa on pesupuristin, jolla nostetaan massan sakeutta ennen valkaista 30 %:iin, ja sen jälkeen avoin pesusuodin. Valkaisimosta poistetaan ECF-valkaisun yhteydessä happamia jätevesiä 7-8 m³/ADt ja alkalisia jätevesiä 10-14 m³/ADt ajomallista riippuen. TCF-valkaisun yhteydessä poistetaan happamia jätevesiä 5-6 m³/ADt ja alkalisia jätevesiä n. 9 m³/ADt.

Vuokeittäjän jälkeen on happivaihe ja klooridioksidivalkaistus.

Kappaluku keiton jälkeen on havupuulla yli 30 valkaistaessa kloorikemikaaleilla (syksyllä 1993 kloorikaasusta on luovuttu) ja 22-24 valkaistaessa otsonilla ja peroksidilla. Lehtipuulla kappaluku keiton jälkeen on 20-22 valkaistaessa klooridioksidilla ja 15-17 valkaistaessa otsonilla ja peroksidilla. Kappaluku happidelignifioinnin jälkeen on 11-15 paitsi klooridioksidilla valkaistu havupuusellu jossa kappaluku on happivaiheen jälkeen n. 20. Eräkeittäjälaitoksen pesuhäviö on n. 10 kg COD/ADt havupuulla ja 15 kg COD/t lehtipuulla. Vuokeittäjälaitoksen pesuhäviö on 10-15 kg COD/t tuotantotavasta riippuen.



Kuva 3. Wisaforest Oy:n tehdaskaavio.

Tehtaan kemikaalien talteenottoon kuluu kaksi haihduttamoa, kaksi soodakattilaa ja kaksi meesauunua. Puunkäsittelyssä, jossa on kuivakuorinta, on kaksi linjaa pääasiassa käytössä. Haketuslinjojen tuotanto on n. 350 m³/h linjaa kohti puulajina 1-linjalla koivua ja 2-linjalla havupuuta. Linjat 3 ja 4 ovat vain tilapäisesti käytössä.

Wisaforestin sellutehtaan ja paperitehtaan jätevedet käsitellään aktiivilietelaitoksessa, jossa on esiselkeytys kuitupitoisille jätevesille ja lipeäosastojen jätevesille. Aktiivilietelaitoksessa puhdistettu vesi johdetaan mereen Lapakonlahden jälkitasausaltaan ja jälki-ilmastuksen kautta. Viipymä aktiivilietelaitoksessa on n. 15 h ja jälkitasausaltaassa ja jälki-ilmastuksessa n. 1.5-2.0 vrk.

Aktiivilietelaitoksen reduktiot ovat olleet BOD₇:n suhteen 90-95%, COD_C:n suhteen 35-45% ja AOX:n suhteen 35-45% kuukausikeskiarvona laskettuna. Typeä ja fosforia ei lisätä aktiivilietekäsittelyssä. Fosforin reduktio on ollut n. 60 %. Typen reduktiota ei ole, koska aktiivilietelaitos sitoo ilmakehän typeä noin 300 kg/vrk. Reduktiot Lapakonlahdessa vaihtelevat suuresti, mutta ovat kuukausikeskiarvona olleet 15-35 % BOD:n suhteen ja 10-25% COD:n suhteen.

Vuonna 1993 päästöt vesistöön olivat:

- 1 150 t kiintoainetta
- 1 625 t BOD₇

26 100 t COD_{Cr}
 28 t fosforia
 189 t typpeä
 535 t AOX (1,2 kg AOX/t valkaistua sellua).

Rikkipäästöt ilmaan olivat 575 tonnia S sellutehtaalta ja voimantuotannosta 370 tonnia S. NO_x-päästöt olivat vastaavasti 580 tonnia sellun valmistuksesta ja 595 tonnia voimantuotannosta.

2.2 Tutkitut jätevesinäytteet

Kemiallista ja biologista karakterisointia varten otettiin jätevesinäytteitä Wisaforest Oy:n tehtaalta ja Enocell Oy:n tehtaalta.

Wisaforestista otettiin näytteitä sekä valkaisu-jätevesistä että vesistöön menevästä kokonaisjätevedestä. Valkaisu-jätevesinäytteet ovat happaman ja alkalisen valkaisu-suodoksen sekoitus. Sekoitus on tehty samassa suhteessa valkaisimon todellisiin virtausmääriin. Hapanta jätevesijaetta ei ole neutraloitu ennen sekoitusta.

Taulukossa 1 on yhteenveto tutkituista jätevesinäytteistä. Näytteitä on otettu sekä koivu että mäntysellun ECF- ja TCF-valkaisun yhteydessä. Samanaikaisesti on otettu näyte vesistöön menevästä kokonaisjätevedestä. ECF- ja TCF-valkaisu-jätevesinäytteet on otettu 2-valkaisu-linjasta. Näytteidenottohetkellä on kaikissa tapauksissa 1-valkaisu-linjalla ollut konventionaalinen mäntyvalkaisu. Tästä jätevedestä on myös tehty kemiallinen ja biologinen karakterisointi. Vesistöön menevässä kokonaisjätevedessä on 2-valkaisu-linjan jäteveden lisäksi sellutehtaan muiden osastojen jätevedet, 1-valkaisu-linjan jätevedet sekä paperitehtaan jätevedet.

Raportissa käytettyjen jätevesinäytteiden koodien selitykset ovat liitteessä 1.

Malliekosysteemitutkimuksia varten otettiin 25.5. koivusellun ECF-valkaisusta jätevesinäyte (sama tuotantojakso kuin ECF-ko 22.5. otettu näyte) ja 2.6. koivusellun TCF-valkaisusta jätevesinäyte. Nämä jätevedet puhdistettiin pilot-aktiivilietelaitoksessa. Myös pilotissa käsitelty jätevesi tutkittiin malliekosysteemeissä. Näytteet otettiin vuorokauden kokoomanäytteinä.

Enocellin jätevesinäytteet on otettu tasausaltaan jälkeen, jälkiselkeytyksen jälkeen ja vesistöön menevästä jätevedestä (kuva 2). Kaikki jätevesinäytteet edustavat siis tehtaan kokonaisjätevettä. Näytteidenottohetkillä on molemmilla valkaisu-linjoilla ajettu samantyyppistä valkaisua, mänty toisella linjalla ja koivu toisella. Näytteet on otettu sekä TCF-massan että ECF-massan tuotantojaksoista. Taulukossa 2 on yhteenveto Enocellin tutkituista jätevesinäytteistä.

Taulukko 1. Wisaforest Oy:n valkaisu-jätevesinäytteet.

Jätevesi-näyte ¹⁾	Näytteen-ottopvm	Tuotanto, valkaistu sellu t/d	valkaisu-sekvenssi	valkaisu-jätevesi m ³ /ADt ²⁾	kokonais-jätevesi vesistöön m ³ /ADt ²⁾
KONV-m-V	30.04.	800	D/C ₄₀ -E ₀ -D ₁ -E ₂ -D ₂	20	78
ECF-m-V	06.08.	900	D ₀ -E ₀ -D ₁ -E ₂ -D ₂	22	81
ECF-k-V	22.05.	900	D ₀ -E ₀ -D ₁ -E ₂ -D ₂	26	100
ECF-k-V	13.07.	900	D ₀ -E ₀ -D ₁ -E ₂ -D ₂	28	64
TCF-m-V	16.08.	700	O-Q-Z-E _{OP} -A _Z -E _P -E	19	71
TCF-k-V	02.06.	600	O-Q-Z-E _{OP} -A _Z -E _P -E	16	68

¹⁾ Raportissa käytettyjen jätevesinäytteiden koodien selitykset ovat liitteessä 1.

²⁾ ADt = tonni ilma-kuivaa (90 %) sellua

Taulukko 2. Enocellin jätevesinäytteet.

Jätevesi-näyte ¹⁾	Näytteen-ottopvm	Tuotanto, valkaistu sellu t/d	valkaisu-sekvenssi	valkaisu-jätevesi m ³ /ADt ²⁾	kokonais-jätevesi m ³ /ADt ²⁾
ECF-T	16.12.	1326	D-E-D-D	30	45
ECF-AS	16.12.				
ECF-U	16.12.				
TCF-T	31.08.	980	Q-P-P-P	40	58
TCF-AS	31.08.				
TCF-U	31.08.				

¹⁾ Raportissa käytettyjen jätevesinäytteiden koodien selitykset ovat liitteessä 1.

²⁾ ADt = tonni ilma-kuivaa (90 %) sellua

Enocellin jätevesinäytteet otettiin pistonäytteinä. Näytteet pakastettiin litran pulloihin ja lähetettiin pakastettuna vesi- ja ympäristöhallituksen laboratorioon.

2.3 Vesistö- ja malliekosysteeminäytteet (IV)

Vesistönäytteitä kompleksinmuodostajien määrittämistä varten (vedet ja sedimentit) kerättiin seuraavasti: Lohjanjärveltä seitsemästä pisteestä, kustakin sekä vesinäytteet (4.5.1993) (pinnasta, välikerroksesta ja pohjalta) että pohjasedimentti (24.6.1993) (putkinoudin, 0-5 cm) ja Wisaforest Oy:n (Pietarsaari, 7.5.1993) ja Metsä-Botnia Oy:n (Kaskinen, 20.10.1993) purkualueilta viidestä pisteestä. Jälkimmäisistä sedimentti otettiin 3 cm:n syvyyteen saakka. Kovalta pohjalta (Kaskinen, pisteet 26 ja 39) näyte

kaavittiin Ekman-noutimella. Näytteet säilytettiin kylmässä (+2 °C) ja esikäsiteltiin ja analysoitiin mahdollisimman nopeasti (enintään 3-4 d) (Lohjanjärvi) tai pakastettiin (Pietarsaari ja Kaskinen) myöhempää käsittelyä varten.

Malliekosysteemialtaiden lähtevästä vedestä (altaan sisäpuolelta) otettiin kertaanäytteet kolmena eri päivänä elo-lokakuussa 1993. Näytteet pakastettiin ja analysoitiin myöhemmin. Samoin tehtiin sedimenttinäytteille, jotka otettiin altaiden tyhjentämisen yhteydessä 9.11.1993. Näytemateriaali koostui altaiden pohjahiekan pintakerroksesta n. yhden senttimetrin syvyydeltä ja n. 140 cm² alalta.

2.4 Kemiaallinen karakterisointi (II)

Yleiset jäteveden laadun kuvaajat

Näytteistä suoritettiin seuraavat määritykset: BOD₇ (SFS 5508), COD_{Cr} (SFS 5504), TOC (SFS-ISO 8245), orgaanisesti sidottu kloori (AOX-menetelmä, SCAN W 9:8), epäorgaaninen ja orgaaninen tyyppi (SFS 5505), kokonaisfosfori (KCL-menetelmä 228:89, SFS 3026), hehkutusjäännös (SFS 3008), kiintoaine (SFS 3037), ja väri (ISO 7887).

Metallit

Näytteistä analysoitiin ICP-MS (Perkin-Elmer Sciex Elan 5000) tekniikalla alkuaineet, joiden pitoisuudet alustavalla semikvantitatiivisella analyysillä olivat yli määrittäysrajan. Alkuaineet olivat Si, Na, Mg, K, Ca, Fe, Mn, Al, Ti, Ba, Sr, Zn, Ni, Cr, Cu, Rb, V, Pb, As, Mo, Co, Cd ja U.

Rasva- ja hartsihapot (KCL-menetelmä 218:86)

Rasva- ja hartsihapot uutettiin petroolieetterillä happamaksi tehdystä näytteestä, johon oli lisätty asetonia ja metanolia. Uutetut hapot metyloitiin ja määritettiin kaasukromatografisesti kapillaarikolonniin ja liekki-ionisaatiodektektoria (FID) hyväksi käyttäen.

DKM-uute

500 - 1000 ml näytettä hapotettiin HCl:llä pH=4:ään ja uutettiin dikloorimetaanilla jatkuvatoimisessa uuttolaitteessa 24 tuntia. Dikloorimetaani erotettiin vedestä erotussuppilossa ja liuotin haihdutettiin tislamalla. Uute kuivattiin vakipainoon lämpökaapissa 105 °C:ssa. Jäännös punnittiin ja punnitustuloksesta laskettiin uutteen määrä mg/l.

Kokonaisfenolit (Tamminen ym. 1993)

Menetelmä perustuu vapaiden fenolien UV-absorptiomaksimin siirtymään pH:n funktiona. Näyteliuos laimennettiin NaOH-liuoksella (=0,2 mol/l) ja puskuriliuoksella pH=12 (konsentraatio NaOH:n suhteen 0,1 mol/l). Absorptiokäyrä ajettiin UV-spektrofotometrillä aallonpituusalueella 230 - 400 nm käyttäen referenssinä liuosta

pH=6. Emäksiset näyteliuokset ajettiin molemmat erikseen. Absorptiokäyrän maksimit luettiin aallonpituuksilla 300 nm ja 350 nm. Tuloksista laskettiin kokonaisfenolipitoisuus ja konjugoituneiden fenolien osuus näytteessä.

Moolimassajakauma (Forss ja Sågfors 1984)

UV-absorboivien yhdisteiden suhteellinen moolimassajakauma määritettiin geelikromatografisesti käyttämällä kolonnitäytteenä SEPHADEX G-50:tä ja eluentina natriumhydroksidin vesiliuosta (0,5 mol/l).

UV-absorboivien yhdisteiden pitoisuutta eluentissa seurattiin läpivirtauskennolla varustetulla UV-fotometrillä aallonpituudella 280 nm.

Kolonne kalibroitiin moolimassoiltaan tunnetuilla malliaineilla (Cytochrom C, Glucagon ja Bacitracin) ja näin saadulta kalibrintisuoralta määritettiin ennalta valitut moolimassarajat ja niitä vastaavat suhteelliset retentiotilavuudet. Näytteistä on ilmoitettu pinta-alojen määrittämisen jälkeen ne prosenttiosuudet, jotka ylittävät ennalta valitut moolimassarajat.

Sterolit, terpeenit, triterpeenialkoholit

100 ml näytettä hapotettiin HCl:llä pH = 2:een ja uutettiin dikloorimetaanilla erotussupplissa ravistelemalla. Uutteet yhdistettiin ja haihdutettiin kuiviin pyöröhaihduttimella ja lopuksi typpellä. Jäännös kuivattiin vakuumilämpökaapissa alle 40 °C:een lämpötilassa silikageelin kanssa ja kuivaan jäännökseen lisättiin 100 µl silylointi-reagenssia BSTFA (N,O-bis{trimethylsilyl}trifluoroacetamide). Näytettä lämmitettiin yksi tunti 70 °C:ssa ja laimennettiin ennen kaasukromatografista analysointia tarvittaessa tetrahydrofuraanilla. Näyte analysoitiin kaasukromatografisesti silikakapilaarikolonnilla SE-54 ja tulokset tarkistettiin massaspektrometrisesti samalla kolonnilla. Määrittämissä käytettiin sisäisenä standardina dotriakontaania (C32).

Seuraavat yhdisteet kvantitoitiin:

kampesteroli
stigmasteroli
β-sitosteroli
β-sitostanoli
betulinoli

Kompleksinmuodostajat

Vesinäyte haihdutettiin kuivaksi ja kompleksinmuodostajat derivoitiin booritrifluoridimetanoli kompleksilla. Näytteeseen lisättiin fosfaattipuskuria neutraloimiseksi ja kompleksinmuodostajat uutettiin liuottimeen, josta tehtiin injektio kaasukromatografiaan varustettuna massaselektiivisellä ilmaisimella.

Kompleksinmuodostajien pitoisuuden määrittäminen tehtiin ulkoisen standardin menetelmän mukaan käyttäen tunnettujen puhtaiden malliaineiden pitoisuutta määrittämiseen. Suurimman intensiteetin massafragmentteja käytettiin pitoisuuden määrittämiseen.

Sedimenttinäytteet suodatettiin ja lyofilisoitiin. Kompleksinmuodostajat uutettiin happamalla asetoniuutolla lyofilisoiduista näytteistä. Näytteet kuivattiin, derivoitiin ja analysoitiin kuten vesinäytteetkin. Sedimentin huokosveden pitoisuus määritettiin kuten vesinäytteiden.

2.5 Biologinen karakterisointi (II)

Levätesti (*Selenastrum capricornutum*)

Levätestit tehtiin pääsääntöisesti SFS:n standardin (SFS 5072) mukaisesti. Poikkeuksena oli kuitenkin leväkasvun mittaumenetelmä, joka tehtiin fluorometrisesti ISO:n standardin (ISO 8692) mukaan. Referenssikemikaalina käytettiin kaliumdikromaattia. Testin kesto oli 72 tuntia. Testillä määritettiin EC20-, EC50- ja EC80-arvot (tutkittavan liuoksen pitoisuudet, jotka aiheuttavat kontrolliin verrattuna 20 %, 50 % tai 80 % inhibition levien kasvussa).

Valobakteeritesti

Vibrio fischeri on yleinen meriympäristön heterotrofinen bakteeri. Testi perustuu *Vibrio fischeri* valontuoton vähenemiseen jos se altistuu haitallisille aineille. Valontuoton inhibitio kertoo vakavasta häiriöstä bakteerin välttämättömässä aineenvaihdunnassa (Bulich ym.1981).

Testauksessa noudatettiin pääsääntöisesti kansainvälistä standardiehdotusta ISO/CD 11 438, (1993) (vastaava kuin Microtox^R- menetelmä) eroavuutena siirroksen valmistus. Valontuoton vähenemistä näytteissä 30 minuutin inkuboinnin aikana 15 C asteessa verrattiin kontrollinäytteen (deionisoitu vesi + 2% NaCl) valontuottoon. Tästä laskettiin valontuoton estymisprosentti (H%) eri laimennoksista ja arvioitiin annosvasteikäyrältä EC50 ja EC20 pitoisuudet (EC50= pitoisuus, jossa valontuotto on puolet kontrollista).

Pseudomonas putida- bakteerin kasvunestymistesti

P. putida on yleinen heterotrofinen vesiympäristön bakteeri. Testissä kasvatetaan ko. bakteereja vakioituissa oloissa jäteveden eri konsentraatioissa useita sukupolvia. Inkuboinnin aikana jäteveden sisältämät haitalliset aineet voivat inhiboida solunjakautumista, joka mitataan absorbanssin muutoksena (Brinkmann ja Kühn 1977). Tämän bakteerin reagointi haitallisiin aineisiin on yleistettävissä myös muiden heterotrofisten bakteerien vastaavaan käyttäytymiseen.

Testauksessa noudatettiin ISO:n standardiehdotusta ISO DIS 10 712 (1993) paitsi testiliuosten annostelussa ja kasvun mittauksessa käytettiin Bioscreen C (Labsystems)-laitetta. Kasvun estymisen (prosenttia kontrollista) avulla arvioitiin kasvukäyristä eri näytteiden EC 50, EC20 ja EC10 pitoisuudet.

Vesikirpputesti (*Daphnia magna*)

Vesikirpputesti tehtiin ISO:n standardiohjeen (ISO 6341:1989) mukaisesti. Testillä määritetään tutkittavan liuoksen pitoisuus, joka tekee puolet koe-eläimistä liikuntakyvyttömiksi 24 tunnin koeaikana (24-h EC50 l. Effective Concentration of 50 %). Testissä käytetään alle 24 tunnin ikäisiä vesikirpun poikasia.

Jos näytteiden pH-arvot poikkesivat paljon neutraalista, näytteet neutraloitiin ennen laimennosten tekoa. Prihan mukaan (suull. tiedonanto) $\text{pH} \leq 4$ ja ≥ 10 ovat tappavia vesikirpuille. Vesikirpputestejä tehtiin useissa tapauksissa sekä neutraloimattomilla että neutraloiduilla näytteillä.

Seeprakalan mäti-poikastesti (*Branchydanio rerio*)

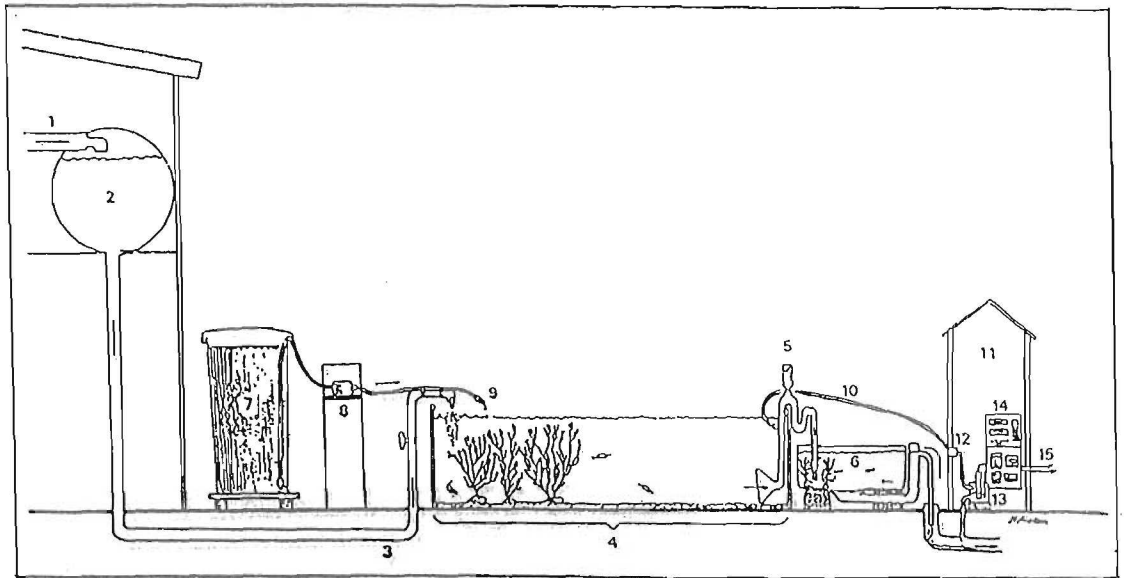
Seeprakalan mäti-poikastesti tehtiin SFS:n standardin (SFS 5501) mukaisesti. Juuri hedelmöitynyttä seeprakalan mätää (2-4 tunnin ikäistä) ja kuoriutuneita poikasia haudotaan testi- ja kontrolliliuoksissa. Mädin kuolleisuutta sekä poikasten kuoriutumista, kuntoa ja kuolleisuutta seurataan päivittäisten vedenvaihtojen yhteydessä 12 - 14 vuorokautta. Testissä kaloja ei ruokita. Poikasten ruskuaispussin ravinto riittää n. 13-14 vrk + 26° lämpötilassa. Tuloksista lasketaan poikasten keskimääräinen kuoriutumisaika sekä mädin ja poikasten elinaika. Kontrolliin verraten määritetään pienin kuoriutumiseen ja poikasten elinikään vaikuttava pitoisuus.

2.6 Malliekosysteemikoe (III)

Malliekosysteemin rakenne perustuu alunperin Notinin ym. (1977) esittämään periaatteeseen. Malliekosysteemialtaat (kuva 4) koostuvat ulkona sijaitsevista maalle pystytetyistä 8 m³:n altaista. Niiden syvyys on 1 m ja ne on sisäpuolelta vuorattu polyetyleenipussilla. Altaisiin on jatkuva makean veden viratus (2,8 l/min) ja veden viipymä altaissa on 2 vuorokautta. Kokeissa käytetyt jätevesilaimennukset olivat 0,02-0,1%, ja edustivat siten noin 1/100 niistä laimennuksista, joissa mitataan akuutteja toksisia vaikutuksia.

Vesi pumpataan 5 metrin syvyydestä tutkimusaseman edustalla olevasta oligotrofisesta järvestä ja se johdetaan altaisiin tasausaltaan kautta. Kokeiden alussa altaiden pohja peitetään puhtaalla orgaanisesta aineesta ja eliöistä vapaalla hiekalla. Hiekan kokonaismäärä allasta kohden on 240 l, joka muodostaa 3-4 cm paksun sedimettikerroksen. Altaisiin siirretään rantavyöhykkeen vesikasvit ja niissä elävät eläimet muovipussien avulla. Altaisiin luodut ekosysteemit saivat tasaantua ja vakiintua kahden viikon ajan ennen altistusten aloittamista.

Malliekosysteemialtaiden poistovesi johdetaan niiden vieressä sijaitseviin 500 l:n koealtaisiin, joissa tehdään tutkimuksiin liittyvät kalafysiologiset tutkimukset. Tutkimuksissa käytettiin juveniileja kirjolohia (*Oncorhynchus mykiss*), joiden keskipaino altistuksen alussa oli 107,7 g. Koekalat hankittiin kaupalliselta kalankasvattajalta, joka kuuluu valtakunnallisen kalatautitarkkailun piiriin. Kuljetuksen jälkeen kalat sijoitettiin sattumanvaraisesti koealtaisiin ja ne saivat sopeutua koeolosuhteisiin noin 2 viikkoa ennen varsinaisen jätevesiannostelun aloittamista. Kalafysiologisissa tutkimuksissa käytettiin samoja näytteenotto- ja analyysimenetelmiä kuin aiemmissakin malliekosysteemitutkimuksissa (Lehtinen ym. 1992, 1993).



- | | |
|------------------------|---------------------------|
| 1. sisääntuleva vesi | 9. jätevesiannostelu |
| 2. tasausallas | 10. letku mittauskammioon |
| 3. vesiputki altaisiin | 11. mittaushuone |
| 4. malliekosysteemi | 12. magneettiventtiili |
| 5. kaasua | 13. mittauskaivo |
| 6. kirjoitohiallas | 14. mittarit ja tietokone |
| 7. jätevesitankki | 15. monitori + kirjoitin |
| 8. kalvopumppu | |

Kuva 4. Kaavakuva malliekosysteemistä.

3 TULOKSET

3.1 Kemiallinen karakterisointi (II)

Tutkituissa jätevesissä oli tehtaiden ja samankin tehtaan eri ajojen välistä vaihtelua, joka peitti valkaisu-prosessien luonteenomaisia piirteitä. Aineisto oli muutenkin melko heterogeeninen ja jätevesien ominaisuuksista tehtävät johtopäätökset siten luonteeltaan alustavia.

Liuennutta orgaanista ainetta kuvaavat laatuominaisuudet eivät näytä selkeää eroa ECF- ja TCF-valkaisujen välille muuten kuin värin osalta, joka oli TCF-valkaisun jätevedessä vähäisempi. Jäteveden puhdistamo ei vähennä väriä mutta kylläkin orgaanisia aineita. TCF-valkaisun jätevesien typpipitoisuus oli selkeästi korkeampi kuin muilla valkaisu-tavoilla valkaistujen jätevesien. Wisaforestin jätevesissä fosforipitoisuudessa oli vastaavaa ero, Enocellin valkaisussa ero oli pienempi. AOX:n määrä riippuu täysin valkaisukemikaaleista. Enocellin ECF-jätevedessä AOX:n määrä oli matalampi kuin Wisaforestin vastaavassa.

Fenoleita, UV-absorboivia aineita ja DKM-uuttuvia aineita oli TCF-valkaisun jätevesissä selvästi vähemmän kuin ECF- ja konventionaalisen valkaisun jätevesissä. Tehtaat eroavat suuresti näiden parametrien osalta, mutta eri valkaisujen suhteet ovat

amat. Hartsihappopitoisuudet Enocellin valkaisuvesissä olivat selvästi korkeammat kuin Wisaforestin valkaisuvesissä. Steroleissa ei valkaisu- ja luonteenominaista eroa selvästi näy, mutta tehtaiden välinen ero on selvä. Puhdistamot tehoavat kaikkiin näihin yhdisteisiin.

Useiden metallien, erityisesti Fe, Cr, Ni ja Mo, pitoisuudet olivat huomattavan korkeita Wisaforestin pilot-puhdistetussa ECF-näytteessä, mikä johtui happaman jäteveden puhdistuslaitteiston teräksestä liuottamista metalleista. Useimpien metallien pitoisuudet nousivat jätevesissä noin kertaluokkaa korkeammiksi kuin raakavedessä. Erot eri laitosten ja eri prosessien välillä olivat pienet. Tilastollista testausta ei tehty, koska näytteiden määrät olivat pienet.

Huomattavia kompleksinmuodostajien (EDTA, DTPA) pitoisuuksia löytyi vain TCF-valkaisuvesistä. Wisaforest Oy:n tehtaalla TCF-valkaisu- ja aikana kompleksinmuodostajia oli pieniä määriä myös puhdistetussa jätevedessä. Havaittavia pitoisuuksia esiintyi myös puristetussa sekalietteessä. Kun tiedetään, että TCF-vedet laimenevat 5-10 kertaisesti aktiivilietelaitokselle jouduttuaan, niin näyttää siltä, että puhdistamo poistaa merkittävästi ainakin näytejakson aikana käytettyä kompleksinmuodostajaa.

Enocell Oy:n tehtaalla TCF-ajon aikaiset jäteveden EDTA-pitoisuudet olivat varsin korkeat. Vedestä löytyi myös DTPA:a. Puhdistamon pitkäköön viiveen perusteella näyttää siltä, että näytepäivinä vesistöön joutuvat kompleksinmuodostajat ovat peräisin joko edeltävästä ajovaiheesta (ECF 16.12.1993) tai edustavat vasta kehittyvää tilannetta (TCF 31.8.1993). Laitoksen puhdistustehoa on arvojen perusteella vaikea arvioida.

3.2 Jätevesien toksisuus (II)

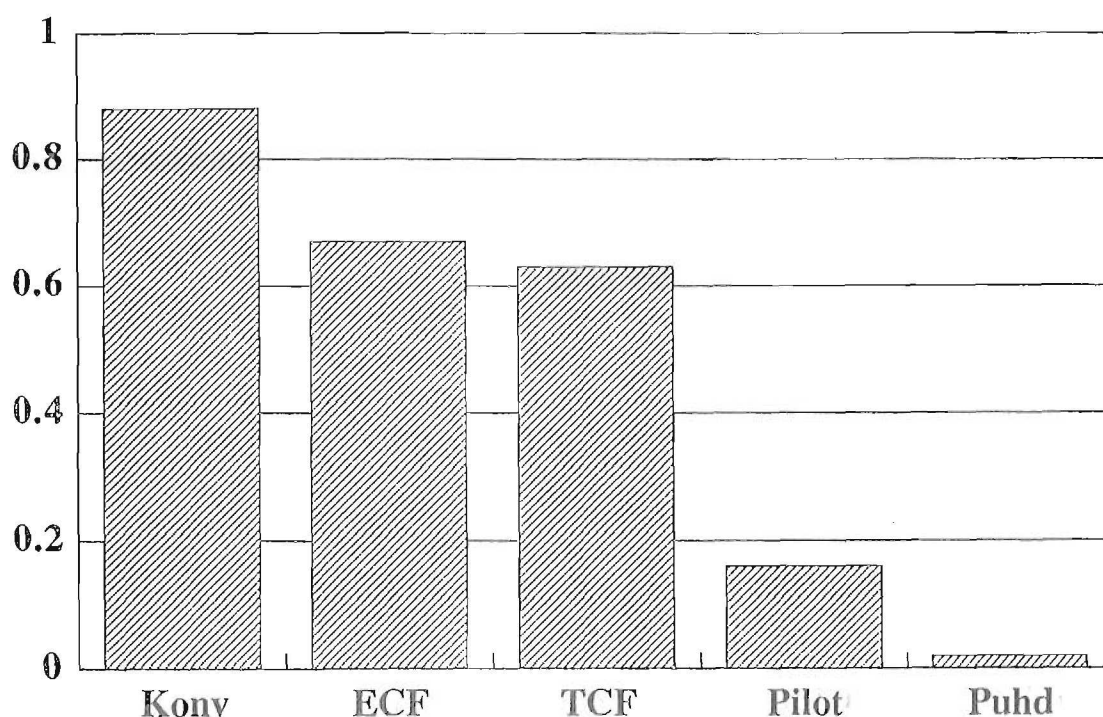
Suoritetuista toksisuustesteistä kolme testiä; valobakteeritesti, seeprakalatesti ja leväkasvun inhibitiotesti antoivat mitattavia toksisuusarvoja suurelle osalle tutkituista jätevesistä. Kaikkien käsittelemättömien valkaisu- ja jätevesien toksisuudet olivat suhteellisen korkeat. Yleensä alle 30 %:iin ja useassa tapauksessa alle 10 %:iin laimennetut jätevedet aiheuttivat mitattavaa toksisuutta (EC50). Biologinen puhdistus poisti toksisuuden kokonaan tai suurimmalta osin.

Eri jätevesien toksisuuden vertailemiseksi kolmen herkimmän testin tulosten perusteella muodostettiin kullekin tutkitulle jätevedelle toksisuusindeksi. Indeksillä muodostettiin viisiportaiseksi siten, että indeksiarvo 0 annettiin, kun testi ei ko. jätevedellä antanut lainkaan toksisuutta. Tämän jälkeen kunkin testin osalta saaduista toksisuusarvoista laskettiin kumulatiiviset frekvenssit, joiden perusteella kullekin jätevedelle annettiin toksisuusluokka 1-4 sen perusteella, mihin fraktiiliin se sijoittui frekvenssijakaumassa. Haitallisimpaan fraktiiliin sijoittuessaan jätevesi sai siten arvon 4. Seuraavaksi kaikkien kolmen eri testin perusteella laskettiin kullekin jätevedelle toksisuusindeksi, jonka lukuarvo sijoittuu välille 0,0-1,0 siten, että jätevesi, joka kaikilla testeillä mitattuna osoittautui ei toksiseksi sai arvon 0,0 ja jätevesi, joka kaikilla testeillä mitattuna sijoittui luokkaan 4 sai arvoksi 1,0.

Eri tyyppisille jätevesille saatiin oheiset keskimääräiset indeksit (suluissa vaihteluväli):

Konventionaalinen	0,88	
ECF- valkaisu	0,67	(0,50-0,88)
TCF- valkaisu	0,63	(0,56-0,69)
Pilot-käsittely	0,16	(0,13-0,19)
Puhd.laitos käsittely	0,02	(0,00-0,13)

Tulosten perusteella ainoa konventionaalinen jätevesijae oli aineiston myrkyllisin. Vain lievästi vähemmän myrkyllisiksi osoittautuivat ECF- ja TCF- valkaistut jätevesijakeet. Sen sijaan pilot- puhdistetut jätevedet ja erityisesti aktiivilietelaitoksessa puhdistetut ja lammikkokäsitellyt jätevedet olivat selvästi vähiten tai eivät lainkaan toksisia (Kuva 5).



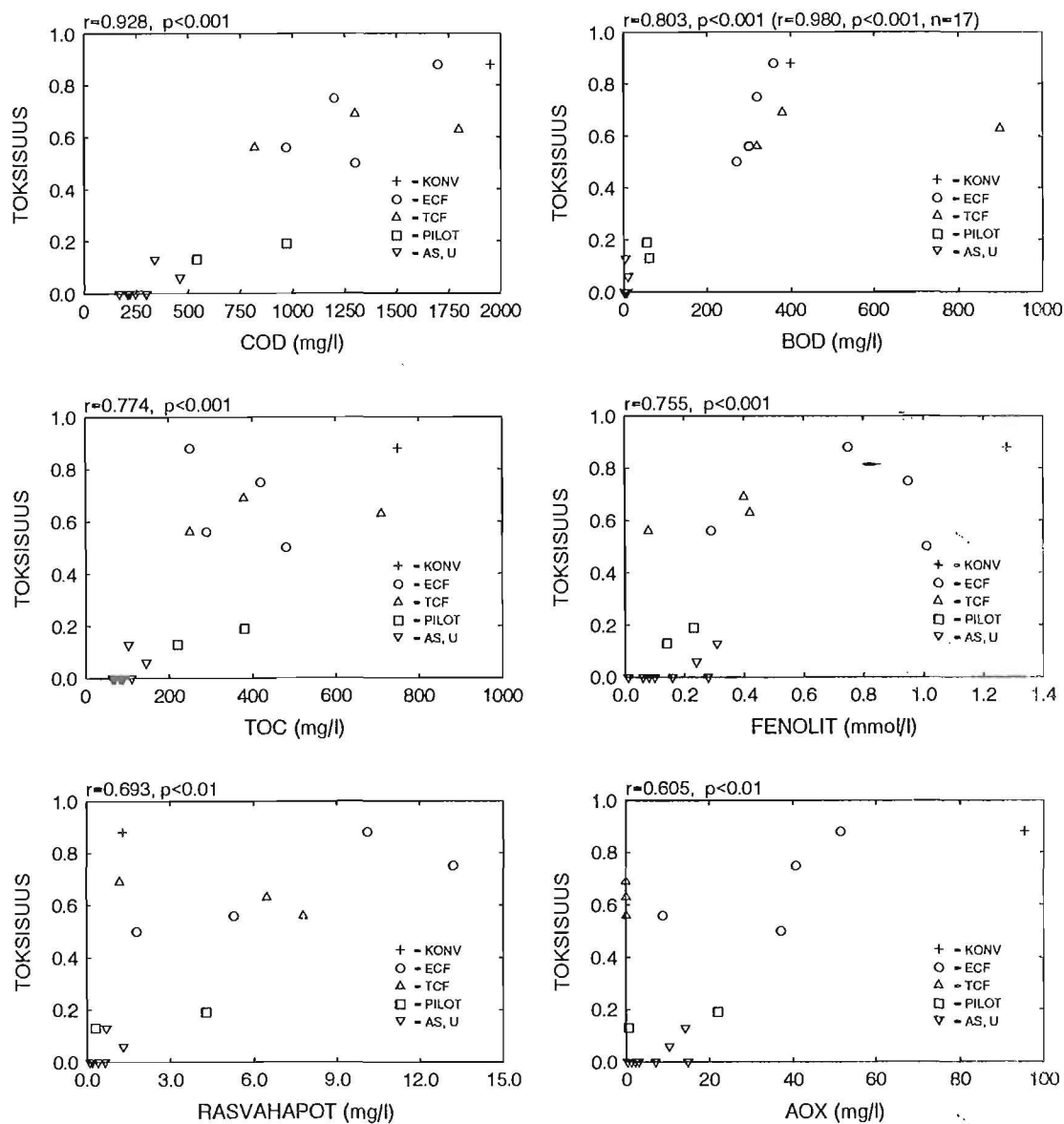
Kuva 5. Tutkittujen jätevesien laskennalliset toksisuusindeksit ryhmiteltynä jätevesityypeittäin.

3.3 Toksisuutta selittävät tekijät (II)

Toksisuusindeksin riippuvuus sekä kemiallisesti että biologisesti hajoavan orgaanisen aineksen määrästä oli erittäin merkitsevä (kuva 6). Toksisuus vaihteli myös samantyyppisissä jätevesijakeissa orgaanisen aineksen mukana, eikä riippuvuus johtunut ainoastaan puhdistamattomien ja puhdistettujen jätevesien välisistä suurista eroista.

Yksittäisistä myrkyllisiksi tiedetyistä yhdisteistä tai yhdisteryhmistä fenolit ja rasvahapot olivat ainoita, jotka korreloivat toksisuuden kanssa. Tyypillistä näiden yhdisteiden ja toksisuuden riippuvuuksille oli se, että yhdisteiden pitoisuudet vaihtelivat suuresti eri ECF- ja TCF- jätevesijakeiden välillä, mutta toksisuusindeksin arvot vaihtelivat suhteellisen vähän. Puhdistetuissa jätevesissä sen sijaan sekä pitoisuudet että toksisuus olivat alhaisia.

Vaikka AOX-pitoisuudet korreloivat suhteellisen hyvin toksisuuden kanssa koko aineistossa, erityyppisten jätevesijakeiden vertailu osoittaa, ettei valkaisuajakeiden toksisuus korreloinut lainkaan AOX:n kanssa (kuva 6). Huolimatta jopa 100-kertaisista eroista AOX-pitoisuuksissa, ei erityyppisten valkaisuajajätevesien toksisuus poikennut oleellisesti. AOX:n korrelaatio toksisuuden kanssa näyttäisi johtuvan sen korkeasta korreloitumisesta COD:een ($r=0,688$, $P<0,01$) ja fenoleihin ($r=0,907$, $P<0,001$) muissa kuin TCF jätevesissä.



Kuva 6. Toksisuuden riippuvuus eräistä jätevesien laatutekijöistä. Toksisuusarvon 1,0 saa jätevesi, joka kaikilla testeillä mitattuna sijoittuu toksisimpaan luokkaan, ja arvon 0,0 jätevesi, joka millään testillä ei osoittautunut toksiseksi.

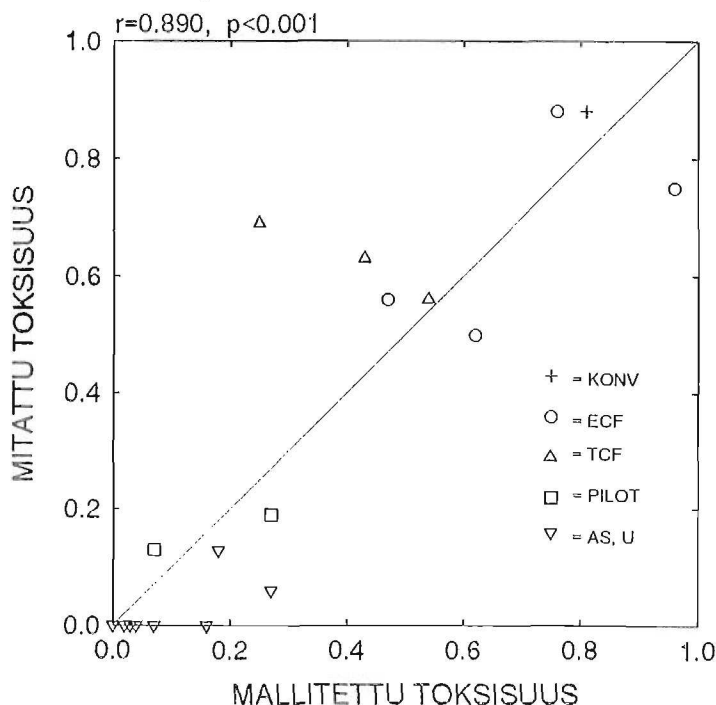
Joitakin poikkeuksia lukuunottamatta (Al, Zn) metallit eivät esiintyneet jätevesissä pitoisuuksina, joilla voidaan epäillä toksisia vaikutuksia eliöstöön (esim Lithner 1989, Nikunen ym. 1990). Niiden pitoisuudet eivät myöskään korreloineet toksisuuden kanssa mangaania (Mn) lukuunottamatta. Orgaanisen aineksen määrä jätevesissä oli suuri, jolloin suurin osa metalleista on sitoutuneena siihen.

Askeltava regressioanalyysi

Usean muuttujan lineaarisella regressioanalyysillä pyrittiin selvittämään niitä jäteveden kemiallisia ominaisuuksia, jotka parhaiten selittivät jätevesien toksisuutta. Selitettävänä muuttujana oli toksisuusindeksi ja selittäjänä jätevesistä mitatut yleiset vedenlaatu-muuttujat ja orgaaniset yhdisteet.

Selittäviksi muuttujiksi esitettiin yhdisteitä tai yhdisteryhmiä, joiden rakenne ja ominaisuudet tunnetaan tarkemmin kuin COD:n. Selittäjiksi tarjottiin seuraavia: AOX, hartsihapot (summa), rasvahapot (summa), fenolit (summa), sterolit, EDTA, DTPA, DKM-uute, A₂₈₀ nm, molekyylifraktiot (MW>10 000, MW 5000-10 000, MW 3000-5000, MW 1500-3000, MW 1000-1500, MW<1000). Näistä muuttujista malli valitsi selittäjiksi fenoliset yhdisteet, rasvahapot ja hartsihapot tässä järjestyksessä. Toksisuusindeksin varianssista nämä kolme muuttujaa selittivät yhteensä 79 %. Suurimman osan vaihtelusta selitti fenoliset yhdisteet (54 %).

Kuvassa 7 on esitetty regressiomallin antamalla kaavalla lasketut toksisuusarvot kullekin näytteelle mitatun toksisuuden funktiona. Wisaforestin TCF-m näytettä lukuunottamatta malli arvioi hyvin yksittäisten jätevesien toksisuutta sekä alhaisilla että korkeilla ainepitoisuuksilla.



Kuva 7. Mitattu ja regressiomallilla arvioitu toksisuus. Mitatun ja mallitetun toksisuuden ollessa täysin samat, ne sijoittuvat piirretylle 1/1 janalle.

Pitoisuuksien vertailu toksisuuteen

Jotta voitaisiin tarkastella esiintyivätkö regressiomallin antamat yhdisteet laimenneissa testijätevesissä toksisina pitoisuuksina, laskettiin kullekin toksiseksi mitatulle jätevedelle keskimääräinen toksinen laimennus ja sitä vastaava fenolien, rasvahappojen ja hartsihappojen summapitoisuus laimennuksessa. Yhdisteiden pitoisuussumma vaihteli välillä 2,3-21 mg l⁻¹. Summapitoisuudet sijoituivat näille eliöille toksiseen

pitoisuusalueeseen. Toksisten vaikutusten ilmeneminen ko. jätevesilaimennuksilla on tämän perusteella mahdollista.

3.4 Kompleksinmuodostajat malliekosysteemissä ja vesistöissä (IV)

Malliekosysteemikokeista analysoitiin näytteitä sekä ECF- että TCF-pilotvesillä syötetyistä altaista. Vesinäytteistä ei löytynyt kompleksinmuodostajia. Tulos selittynee kokeissa käytettyjen pilotvesien suurilla laimenemiskertoimilla (800-1200). Jos pilotvesien kompleksinmuodostajapitoisuudet ovat olleet tasolla 5-10 mg/l, ei yhdisteitä olisi pitänyt juuri havaitakaan. Kompleksinmuodostajia löytyi kuitenkin sedimentin kiintoaineesta. Tämä viittaa siihen, että ne vähäiset määrät, jotka ovat joutuneet allassysteemiin, ovat ainakin osaksi sitoutuneet vesikerroksen partikkeleihin ja painuneet pohjalle. Ilmiö on mahdollisesti sama kuin merellisillä purkualueilla. Ainetaseita, jotka periaatteessa voitaisiin määrittää allassysteemissä helpostikin, ei nyt liian vähien lähtötietojen vuoksi voitu arvioida.

Wisaforest Oy:n (Pietarsaari) ja Metsä-Botnia Oy:n (Kaskinen) edustojen merialueilta kompleksinmuodostajia löytyi vain sedimenteistä. Suurimmat pitoisuudet mitattiin pisteistä, jotka eivät ole purkuputkien välittömässä läheisyydessä. Pietarsaaren edustalla eniten kompleksinmuodostajia oli pisteessä, joka sijaitsee sedimentaatioalueella. Pienimmät pitoisuudet olivat näytteissä, jotka materiaaliltaan olivat lähes pelkkää hiekkaa. Tämä viittaa kompleksinmuodostajien saostumiseen orgaanisen aineksen myötä. Kaikkiaan tulokset osoittavat, että sekä Kaskisten että Pietarsaaren alueella on muitakin kompleksinmuodostajien päästölähteitä kuin tehtaat. Tämä käy erityisesti ilmi Pietarsaaren Luodonjärven sedimentin suurehkoista pitoisuuksista. EDTA:n eräs todennäköinen päästölähde on järveen laskevien jokien varsilla olevat kunnalliset puhdistamot. Muilla kuin tehdaspäästöillä on tässä tapauksessa ilmeinen vaikutus merialueiden tausta-arvoihin.

Lohjanjärvellä EDTA:ta löytyi laajalla alueella sedimentin pintakerroksista. Paperitehtaan jätevesien purkupaikan luona olevissa pisteissä määrät selittyvät päästökohdan läheisyydellä. Samaan viittaavat myös aikaisempien tutkimusten tiedot järven virtausoloista ja jätevesien leviämisestä. Osa tuloksista kuvaa mitä ilmeisemmin Lohjan kaupungin ja siellä sijaitsevien teollisuuslaitosten päästöjä, mutta kaikille havainnoille ei löydetty luotettavaa selitystä.

Lohjanjärvellä EDTA kulkeutuu tehtaan jätevesien mukana sekä ylä- että alavirtaan. Ainetta on löydettävissä useiden kilometrien päästä purkupisteestä. Vesinäytteiden otto pyrittiin ajoittamaan kevätkierron ajaksi, jotta aineen määriä järvessä olisi voitu arvioida tasaisemman sekoittumisen vuoksi. Järvi kuitenkin kerrostui tyynessä säässä jäiden lähdön jälkeen. Täyskiertoa ei esiintynyt ollenkaan eikä tavoitteeksi asetettuja taselaskelmia kannattanut tehdä. Merkittävää tuloksissa onkin se, että ne osoittavat EDTA:n toimivan kelvollisena merkkiaineena esimerkiksi jätevesien vaikutusalueita selvitetessä.

Tulosten perusteella on ilmeistä, että ainakin osa vesistöihin joutuneista kompleksinmuodostajista päätyy kiintoaineen myötä sedimentteihin. Luotettavan kuvan saamiseksi siitä millaisista ainemääristä sedimentaatioissa on kyse edellyttää lisää analyysijä yhdistettynä kunkin päästövesistön sedimentaatioalueiden kartoittamiseen ennen näytteenottoon ryhtymistä. Sedimentaation kvantitatiivinen määrittäminen on

toisaalta osaedellytys kompleksinmuodostajille pohjalietteissä tapahtuvien muutosten selvittämiseksi.

3.5 Vesistövaikutukset malliekosysteemillä arvioituna (III)

Yleisesti ottaen voidaan tutkittujen ECF- ja TCF-jätevesien malliekosysteemeissä aiheuttamia vaikutuksia pitää vähäisinä ja erot näiden kahden jäteveden aiheuttamissa vaikutuksissa olivat pieniä. Kokeissa käytettyjen jätevesien yhtenä erona näyttää olevan, että TCF-jätevesissä on helposti hajoavan orgaanisen aineksen osuus suurempi kuin ECF-jätevesissä. Eräänä syynä tähän on esitetty, että otsoni TCF valkaisun aikana pilkkoi suurimolekyylistä ainesta. Tätä ehdotusta tukevat molekyylipainojakaumasta tehdyt tutkimukset, jotka osoittavat, että TCF-jätevedet sisältävät suhteellisesti vähemmän yhdisteitä, joiden molekyylipaino on suurempi kuin 3000, ECF-jätevesiin verrattuna.

Jätevesialtistus ei selvästi vähentänyt malliekosysteemin eri eliölajien lukumäärää, biomassaa tai kasvua. Tämä antaa aiheen olettaa, että jätevedet eivät merkittävästi heikentäneet eri eliöiden lisääntymismahdollisuuksia tai huonontaneet ja rajoittaneet niiden elintilaa. Kontrollialtaisiin verrattuna pohjaeläimien määrä pieneni jonkin verran sekä ECF- että TCF-altistuksessa. Toksisuuteen tai ekosysteemin toimintojen estymiseen viittavat vaikutukset ovat siten vähäisiä tutkituissa laimennuksissa.

Todetut vaikutukset olivat enemmänkin rehevöittäviä. Malliekosysteemin rakennetta kuvaavien suureiden kontrolliarvoista poikkeavia suurempia arvoja esiintyi enemmän TCF-altistuksessa. Tämä viittaa siihen, että tutkittujen TCF-jätevesien rehevöittävä vaikutus olisi suurempi kuin tutkittujen ECF-jätevesien, ainakin lyhyellä aikavälillä. Rehevöittävämpi vaikutus voisi puolestaan olla seurausta orgaanisen aineen koostumuksesta, joka TCF-jätevedessä on molekyylikooltaan pienempää ja helposti hajoavampaa ja näin ollen käyttökelpoisempaa eri organismeille.

Kala-altistukset osoittivat myös toksisten vaikutusten olleen pieniä. Muutokset useimmissa suureissa olivat kontrolliin verrattuna alle 10 % ja ECF- ja TCF-jätevesien aiheuttamat vasteet eivät suurestikaan poikenneet toisistaan. Kaloihin kohdistuvat vaikutukset näkyivät selvimmän energia-aineenvaihdunnassa ja maksan toiminnassa. Kalojen kasvu lisääntyi jätevesialtistuksessa, mutta energiatarpeen lisäys kulutti toisaalta niiden vararavintoja. Kalojen hapenkuljetuskyvyssä ei esiintynyt häiriöitä. Vierasainevaihduntaan liittyvien entsyymien aktiivisuudessa todettiin pienentymistä TCF-altistuksessa. Teollisuusjätevesille altistumisen bioindikaattorina pidettävän maksan EROD-entsyymin aktiivisuuden pienentymisestä saatiin viitteitä TCF-altistuksessa, joka on päinvastainen tulos verrattuna aikaisempiin metsäteollisuuden jätevesillä tehtyihin kalafysiologisiin tutkimuksiin.

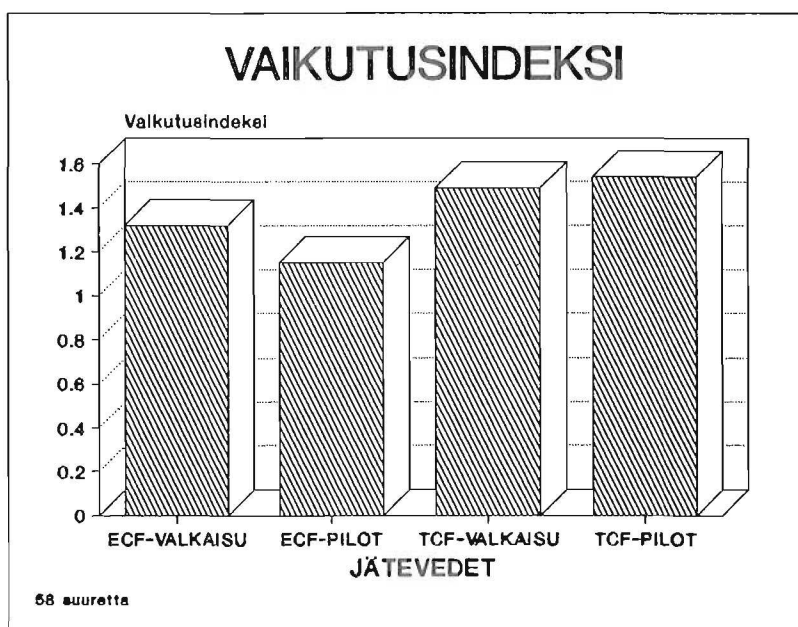
Altistumista kuvaavien kalojen sapesta analysoitujen konjugoitujen organoklooriyhdisteiden ja uuteaineiden pitoisuudet eivät merkittävästi eronneet altistuneiden ja kontrollikalojen välillä. Pitoisuudet olivat pieniä ja kaloista luonnossa metsäteollisuuden yläpuolisissa vesistönosissa havaituilla tasoilla. Näiden kloorifenolien, hartsihappojen ja rasvahappojen pitoisuuksien ja kaloissa todettuja vasteiden välille ei voida osoittaa riippuvuutta.

Malliekosysteemitutkimuksissa tarkastellaan lähes sataa eri muuttujaa, jotka kuvaavat ekosysteemin rakennetta ja toimintaa. Eri jätevesien aiheuttamien vaikutusten

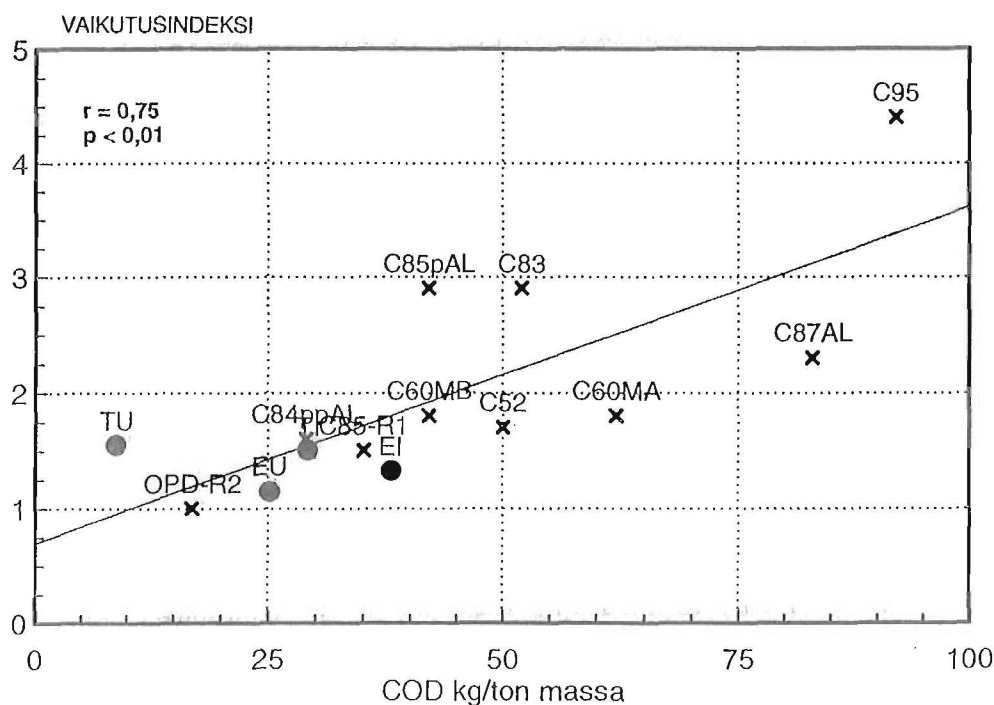
vertailemiseksi ja niiden asettamiseksi keskinäiseen järjestykseen laskettiin kullekin tutkitulle jätevedelle vaikutusindeksi tavalla, jota aikaisemmin on käytetty metsäteollisuuden jätevesillä. Kullekin tutkitulle suurelle laskettiin prosentuaalinen poikkeama kontrolliarvosta, jonka perusteella todetut muutokset luokiteltiin 0-5 riippuen siitä kuinka suuri poikkeama kontrollista oli. Tarkastelussa huomioitiin sekä kontrollia suuremmat että pienemmät arvot. Mikäli poikkeama oli alle 10 % suure sai 0 pistettä ja poikkeaman ollessa yli 50 % suure sai 5 pistettä. Tämän jälkeen suureiden saamat pisteet laskettiin jätevesikohtaisesti yhteen ja jaettiin suureiden määrällä. Näin saatua keskiarvoa on tässä selvityksessä kutsuttu vaikutusindeksiksi ja ne on eri tutkittujen jätevesien osalta esitetty kuvassa 8.

Laskennallisten vaikutusindeksien perusteella TCF-jäteveden käsittely pilot-mittakaavaisessa aktiivilietelaitoksessa ei ole vähentänyt jäteveden malliekosysteemisä todettuja vaikutuksia. Akuutin toksisuuden tämä jäteveden käsittely on poistanut, joka ilmenee tämän projektin biologisen karakterisoinnin yhteydessä saaduista tuloksista. ECF-jätevedelle lasketut vaikutusindeksit olivat vähän pienempiä kuin vastaavat TCF-jäteveden. Pilot-mittakaavainen aktiivilietekäsittely on vähentänyt ECF-jäteveden malliekosysteemisä havaittuja vaikutuksia.

Kuvan 8 esittämiä laskennallisia vaikutusindeksejä on edelleen verrattu metsäteollisuuden jätevesillä aikaisemmin suoritettuihin malliekosysteemitutkimuksiin ja niissä laskettuihin vastaviin indekseihin. Näihin verrattuna nyt tutkittujen jätevesien vaikutuspotentiaali on pienempien joukossa (Kuva 9). Jätevesien vaikutuksilla näyttää myös olevan riippuvuutta COD:n määrään massatonna kohden. Vastaavaa riippuvuutta todettujen vaikutusten ja AOX:n välillä ei voitu osoittaa.



Kuva 8. Malliekosysteemitutkimuksissa tutkittujen suureiden perusteella eri jätevesille lasketut vaikutusindeksit.



Kuva 9. Tutkittujen ECF- ja TCF-jätevesien laskennallisten vaikutusindeksien vertailu aikaisempiin metsäteollisuuden jätevesien malliekosysteemitutkimuksiin ja näiden indeksien riippuvuus COD:n määrään massatonna kohden.

EI = ECF-valkaisu, EU = ECF-pilot, TI = TCF-valkaisu, TU = TCF-pilot.

4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Jätevesien koostumus

Tutkittujen jätevesien kemiallinen koostumus oli vaihteleva. Pääosa vaihtelusta aiheutui käytetyistä eri valkaisu menetelmistä, mutta myös tehtaiden ja yksittäisten ajotilanteiden välinen erilaisuus oli huomattava. Valkaisu menetelmien luonnehdinta tässä tutkimuksessa tehdyin kemiallisin jätevesianalyysin on siten suppea.

Liuennta orgaanista ainetta kuvaavat parametrit eivät näytä selkeätä eroa ECF- ja TCF-valkaisu- välille muuten kuin värin osalta, joka oli TCF-valkaisu- jätevedessä vähäisempi. Puhdistamot poistavat tehokkaasti orgaanisia yhdisteitä. TCF-valkaisu- jätevesien typpipitoisuus oli selkeästi korkeampi kuin muilla valkaisu tavoilla valkaistujen jätevesien. AOX:n määrä riippuu täysin valkaisu kemikaaleista.

Jätevesien akuutti toksisuus

Kaikki puhdistamattomat valkaisu jätevedet olivat toksisia, yleensä vielä alle 30 % laimennoksina. Konventionaalisesti valkaistujen ja ECF- tai TCF- valkaistujen jätevesien toksisuudet eivät olennaisesti poikenneet toisistaan.

Biologinen puhdistus sekä pilot-laitteistolla että laitosmittakaavaisesti poisti tehokkaasti toksisuuden.

Jätevesien toksisuuden parhaaksi selittäjäksi osoittautui jätevedessä olevan puuperäisen orgaanisen aineen määrä. Suurin osa toksisuuden vaihtelusta (n. 80 %) voitiin tilastollisin testein selittää puuaineesta peräisin olevilla yhdisteillä; fenoleilla, rasvahapoilla ja hartsihapoilla. Löydetty yhteys on tilastollinen, eikä siten välttämättä osoita syy-seuraussuhdetta.

Fenolien, rasvahappojen ja hartsihappojen pitoisuudet toksisissa laimennuksissa olivat samaa tasoa kuin kirjallisuudessa yhdisteille ilmoitetut toksiset pitoisuudet. Tämä tukee tilastollisella testauksella saatua tulosta.

Ainoa tutkittu kokonaisklooria ilmentävä muuttuja (AOX) ei selittänyt toksisuutta. Käytännöllisesti katsoen täysin klooripuhkaat valkaisu-jätevedet olivat yhtä toksisia kuin runsaasti klooria sisältävät.

Malliekosysteemikokeet

ECF- ja TCF-jätevesien malliekosysteemialtaissa aiheuttamien vaikutusten väliset erot ovat pieniä.

Tutkitun TCF-jäteveden sisältämä orgaaninen aines näyttää olevan helpommin hajoavaa ja siten organismien helpommin käytettävissä verrattuna ECF-jäteveteen. Orgaaninen aines ilmeisesti pilkkoutuu enemmän TCF-valkaisussa.

Malliekosysteemeistä saatu kokonaiskuva osoittaa, että käytetyissä laimennuksissa (0,02-0,1 %) kaikkien tutkittujen jätevesien toksisuuteen ja ekosysteemin toiminnan estymiseen viittaavat vaikutukset ovat vähäisiä. Vaikutukset ovat enemmänkin rehevöittäviä.

Myös kala-altistukset osoittavat toksisten vaikutusten olleen pieniä. Muutokset useimmissa tutkituissa suureissa olivat kontrolliin verrattuna alle 10 %. ECF- ja TCF-jätevesien kaloissa aiheuttamissa vasteissa ei ollut suurta eroa. Kaloihin kohdistuneet vaikutukset näkyivät selvimmin energia-aineenvaihdunnassa ja maksan toiminnassa. Kalojen hapenkuljetuskyvyssä ei esiintynyt häiriöitä. Kalojen sappinesteestä analysoitujen orgaanisten klooriyhdisteiden, hartsihappojen ja rasvahappojen määrät eivät selitä todettuja vasteita.

Malliekosysteemin rakennetta ja kalafysiologisia vasteita kuvaaviin suureisiin perustuvien laskennallisten vaikutusindeksien perusteella voidaan tutkitut jätevedet asettaa vähenevän vaikutuksen mukaan seuraavaan keskinäiseen järjestykseen:

TCF-pilot > TCF-valkaisu > ECF-valkaisu > ECF-pilot.

Jäteveden käsittely pilot-mittakaavaisessa aktiivilietelaitoksessa ei vähentänyt TCF-jäteveden vaikutuksia malliekosysteemeissä, mutta pienensi ECF-jäteveden vaikutuksia.

Aikaisempiin metsäteollisuuden jätevesillä tehtyihin malliekosysteemikokeisiin verrattuna tutkittujen jätevesien vaikutuspotentiaali on pienimpien joukossa. Vaikutuspotentiaalin ja jätevedessä olevan hajoavan orgaanisen aineen määrällä on riippuvuutta keskenään, mutta vaikutusten ja AOX:n välistä riippuvuutta ei voida osoittaa. Klooriton TCF-jätevesi aiheuttaa samanlaisia vaikutuksia kuin ECF-jätevesi.

Kompleksinmuodostajat

Tehtyjen analyysien perusteella voidaan kompleksinmuodostajien esiintymisestä sellutehtaiden jätevesissä, purkualueiden vesistöissä ja malleeosysteemeissä tehdä lähinnä vain suuntaa-antavia johtopäätöksiä.

Tehtaiden käsittelemättömät jätevedet sisälsivät kompleksinmuodostajia TCF-valkaisujen aikana. Pitoisuudet alenevat jäteveden aktiivilietekäsittelyssä, ja vähäinen määrä kompleksinmuodostajia näyttää sitoutuvan puhdistamolietteisiin.

Kompleksinmuodostajia löytyi malleeosysteemeissä sekä purkuvesistöistä merialueilla vain sedimentin kiintoaineeseen sitoutuneena, Lohjanjärvellä myös vesifaasista. Pitoisuudet ovat suurimmat niissä pisteissä, jotka sijaitsevat sedimentaatioalueilla. Löydökset Kaskisten ja Pietarsaaren edustalta sekä Lohjanjärveltä viittaavat myös muihin kuin tehdaspäästöihin.

KIRJALLISUUS

- Brinkmann, G. & Kühn, R. 1977. Limiting values for the damaging action of water pollutants to bacteria *Pseudomonas putida* and green algae *Scenedesmus quadricauda* in cell multiplication inhibition test. Z. f. Wasser und Abwasser-Forschung 10:87-98.
- Bulich, A.A., M.W. Greene & Isenberg, D.L. 1981. The reliability of the bacterial luminescence assay for the determination of toxicity of pure compounds and complex effluents. In: D.R.
- Forss, K. & Sægfors, P.-E. 1984. Ligninet i kokvåtskan - hur ser det ut. Nordisk Cellulosa, Nr. 4.
- Lehtinen, K.-J., Tana, J., Karlsson, P., Härdig, J., Mattson, K., Engström, C., Hemming, J., Hemming, S., Lindström-Seppä, P. & Fugleberg, A.-L. 1992. Effects in mesocosm exposed to effluents from bleached hardwood kraft pulp mill. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja sarja A, 105. Helsinki 1992.
- Lehtinen, K.-J., Tana, J., Mattson, K., Härdig, J., Karlsson, P., Grotell, C., Hemming, S., Engström, C. & Hemming, J. 1993. Ecological impact of pulp mill effluents. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja sarja A, 133. Helsinki 1993.
- Lithner, G. 1989. Some Fundamental Relationships Between Metal Toxicity in Freshwater, Physico-Chemical Properties and Background Levels. The Sci. Tot. Env. 87/88:365-380.
- Nikunen, E., Leinonen, R. & Kultamaa, A. 1990. Environmental Properties of Chemicals. Ministry of the Environment, environment Protection Department, Research Report 91, 1990, 1084 p., Helsinki 1990.
- Notini, M., Nagel, B., Hagström, Å. & Grahn, O. 1977. An outdoor model simulating a Baltic Sea littoral ecosystem. Oikos 28: 2-9.

- Rosemarin, A., Notini, M., Söderström, M., Jensen, S. & Landner, L. 1990. Fate and effects of pulp mill chlorophenolic 4,5,6-trichloroguaiacol in a model brackish water ecosystem. *Sci. Total Env.* 92:69-89.
- Tamminen, T. Hortling, B., Poppius-Levlin K. & Sundquist, J. 1993. Connections between bleachability and residual lignin structure. *Int. Symp. Wood Pulp. Chem., CTAPI*, Beijing, P.R. China, May 25-28, 1993, poster session
- Tana, J., Rosemarin, A., Lehtinen, K-J., Härdig, J., Grahn, O. & Landner, L. 1994. Assessing impacts on Baltic coastal ecosystems with mesocosms and fish biomarker tests: A comparison of new and old wood pulp bleaching technologies. *Sci Total Env.* (in press).

LIITE 1. JÄTEVESINÄYTE-KOODIEN SELVENNÖKSET

Koodit kootaan seuraavasti:

valkaisutyyppi-puulaji-jätevesityyppi

jossa valkaisutyyppit ovat

Koodi	valkaisutyyppi	selitys
KONV	konventionaalinen	valkaisussa käytetty sekä kloorikaasua että klooridioksidia esim. C/D-Eo-D-E-D
ECF	Elemental Chlorine Free	ilman kloorikaasua esim. D-EO-D-EO-D
TCF	Totally Chlorine Free	valkaistu kokonaan ilman kloorikemikaaleja
TCF _p		valkaistu peroksidilla
TCF _z		valkaistusekvenssissä otsonivaihe

Puulajit koodataan:

k	Koivu tai muu lehtipuu
m	mänty

Jätevesityyppi koodataan:

V	valkaisujätevesi
T	tasauksen jälkeen
AS	aktiivilietelaitoksen jälkeen
Pilot	pilotpuhdistuksen jälkeen
U	vesistöön menevä, purku

Eli esim.: ECF-k-V on valkaisujätevesi koivumassan ECF-valkaisusta

Valkaisusekvenssien vaiheiden lyhenteet:

O	happi
C	kloorikaasu
D	klooridioksidi
E	alkali
E _O	hapella vahvistettu alkali vaihe
E _{OP}	hapella ja peroksidilla vahvistettu alkali vaihe
P	peroksidi
Q	kompleksinmuodostaja (esim. EDTA)
Z	otsoni
A	happokäsittely

HAPPIKEMIKAALIEN KÄYTTÖÖN PERUSTUVAN MASSANVALKAISUN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSIA

OSA II Kemiaallinen ja biologinen karakterisointi

Matti Verta¹⁾, Ari Langi²⁾, Jukka Ahtiainen¹⁾, Tarja Nakari¹⁾, Jukka Puustinen¹⁾,
Esko Talka²⁾, Johanna Silvonen¹⁾, Gun Sannholm³⁾, Olli Järvinen¹⁾ ja Marja Ruoppa⁴⁾

¹⁾ Vesi- ja ympäristöhallitus, Vesien- ja ympäristöntutkimuslaitos
PL 250, SF-00101 Helsinki

²⁾ Oy Keskuslaboratorio KCL
PL 70, SF-02151 Espoo

³⁾ Vesi- ja ympäristöhallitus, teollisuustoimisto
PL 250, SF-00101 Helsinki

⁴⁾ Vesi- ja ympäristöhallitus, vesien- ja ympäristönsuojelutoimisto
PL 250, SF-00101 Helsinki



Julkaisija
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä
Elokuu 1994

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)

Matti Verta, Ari Langi, Jukka Ahtiainen, Tarja Nakari, Jukka Puustinen,
Esko Talka, Johanna Silvonen, Gun Sannholm, Olli Järvinen ja Marja Ruoppa

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Happikemikaalien käyttöön perustuvan massanvalkaisun ympäristövaikutuksia
Osa II Kemiallinen ja biologinen karakterisointi

Julkaisun laji

Tutkimusraportti

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

Osa I Yhteenvetoraportti

Osa IV Kompleksinmuodostajat vesistöissä

Osa II Kemiallinen ja biologinen karakterisointi

Osa V Kirjallisuusselvitys

Osa III Malliekosysteemitutkimus

Tiivistelmä

Tutkimuksessa selvitettiin 18 erilaisen käsittelemättömän ja aktiivilieteprosessilla käsitellyn sellutehtaan valkaisu-jäteveden kemiallista laatua ja toksisuutta eri testiorganismeille. Jätevesistä analysoitiin yleisten jätevesien laadun kuvaajien lisäksi laaja valikoima metalleja ja orgaanisia yhdisteitä, kuten AOX, kokonaisfenolit, rasvahapot, hartsihapot, terpeenit, sterolit EDTA, DTPA sekä molekyylipainojakauma. Käytetyt toksisuustestit olivat: vesikirpputesti (*Daphnia magna*), *Pseudomonas putida*-bakteerin kasvunestymistesti, valobakteeritesti (*Vibrio fischeri*), levätesti (*Selenastrum capricornutum*), ja seeprakalan mäti-poikastesti (*Branchydanio rerio*).

Kloorikaasuttoman (Elemental Chlorine Free, ECF) ja happikemikaaleilla (Total Chlorine Free, TCF) tapahtuvan valkaisun jätevesien orgaanisen aineen koostumuksessa ei havaittu suuria eroja. Puhdistamot poistivat tehokkaasti orgaanisia yhdisteitä. TCF-jätevesien typpipitoisuus oli selkeästi korkeampi kuin muilla valkaisu-tavoilla valkaistujen jätevesien. Jätevesien orgaanisesti sitoutuneen kloorin määrä (AOX) vaihteli käytettyjen valkaisu-kemikaalien mukaan.

Sekä TCF- että ECF-valkaisun jätevedet olivat toksisia ennen niiden aktiivilietekäsittelyä, yleensä alle 30 % laimennoksina. Eri valkaisu-jätevesien toksisuudessa ei ollut merkittäviä eroja. Aktiivilietekäsittely sekä pilot-laitteistolla että laitosmittakaavaisesti poisti tehokkaasti sekä ECF- että TCF-jätevesien toksisuuden.

Herkimmiksi osoittautuneiden testien: valobakteeritesti, levätesti, ja seeprakalan mäti-poikastesti, tulosten perusteella kullekin jätevedelle muodostettiin laskennallinen toksisuusindeksi, jonka vaihtelua pyrittiin selittämään jätevesien kemiallisilla ominaisuuksilla. Toksisuutta selitti parhaiten jätevesien orgaanisen aineen määrä (COD), fenoliset yhdisteet sekä rasva- ja hartsihapot, jotka ovat puuperäisiä. Näiden yhdisteiden pitoisuudet toksissa laimennuksissa olivat samaa tasoa kuin kirjallisuudessa yhdisteille ilmoitetut toksiset pitoisuudet. AOX ei selittänyt toksisuutta.

Asiasanat (avainsanat)

Massateollisuus, valkaisu, jätevesi, toksisuus, myrkyllisyystestit, kemiallinen analyysi, orgaaninen aine, fenolit, rasvahapot, hartsihapot

Muut tiedot

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja
- sarja A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Kokonaissivumäärä

S. 39-83

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Painatuskeskus Oy
PL 156, 00101 Helsinki

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus
PL 250, 00101 Helsinki

Utgivare
Vatten- och miljöstyrelsen

Utgivningsdatum
Augusti 1994

Författare (uppgifter om organet: namn, ordförande, sekreterare)

Matti Verta, Ari Langi, Jukka Ahtiainen, Tarja Nakari, Jukka Puustinen,
Esko Talka, Johanna Silvonen, Gun Sannholm, Olli Järvinen och Marja Ruoppa

Publikation (även den finska titeln)

Miljökonsekvenser vid blekning av massa med syrekemikalier

Del II Kemisk och biologisk karakterisering

Typ av publikation

Forskningsrapport

Uppdragsgivare

Datum för tillsättandet av organet

Publikationens delar

Del I Sammandragsrapport

Del II Kemisk och biologisk karakterisering

Del III Försök i modellekosystem

Del IV Komplexbildare i recipienten

Del V Litteraturoversikt

Referat

18 olika obehandlade och i aktivslamanläggning behandlade avloppsvattens kemiska sammansättning och toxicitet med olika testorganismer undersöktes. Förutom de analyser, som allmänt används för att beskriva avloppsvattnets kvalitet analyserades ett brett urval metaller och organiska föreningar såsom AOX, totala mängden fenoler, fettsyror, hartssyror, terpenier, steroler, EDTA, DTPA samt molekylviktsfördelningen. Följande toxicitetstester användes: *Daphnia magna*, *Pseudomonas putida*-bakteriens tillväxthämning, fotobakterietest (*Vibrio fischeri*), algtest (*Selenastrum capricornutum*) och ägg/ungeltest sebrafisk (*Branchydanio rerio*).

Några större skillnader mellan sammansättningen av den organiska substansen i avloppsvattnen från blekning utan klorgas (Elemental Chlorine Free, ECF) och blekning med enbart syrekemikalier (Total Chlorine Free, TCF) framkom inte. Avloppsvattenreningen avlägsnade effektivt organiska föreningar. Kvävehalten var klart högre i TCF-avloppsvattnen än i de avloppsvatten som härstammade från andra blekmetoder. Mängden organiskt bundet klor (AOX) varierade beroende på använda blekkemikalier.

Avloppsvattnen från såväl TCF- som ECF-blekning var toxiska före aktivslambehandling, i allmänhet vid utspädningar lägre än 30%. Skillnaden i toxicitet var inte stor för de olika avloppsvattnen. Behandling i aktivslamanläggning, såväl pilot-skala som fullskalanläggning, avlägsnade effektivt både ECF- och TCF-avloppsvattens toxicitet.

Utgående från de resultat som erhöles med de mest känsliga testerna (fotobakterietest, algtest och ägg/ungeltest med sebrafisk) bildades ett toxicitetsindex, vars korrelation med avloppsvattens kemiska egenskaper undersöktes. Toxiciteten förklarades bäst av mängden organisk substans (COD), fenolära föreningar samt fett- och hartssyror, som härstammar från veden. I utspädningar, som uppvisade toxicitet, var halten av dessa föreningar av samma storlek som de toxicitetshalter, som anges i litteraturen. AOX korrelerade inte med toxiciteten.

Sakord (nyckelord)

Massaindustri, blekning, avloppsvatten, toxiciteten, toxicitetstester, analytik, organiska ämnen, fenoler, fettsyror, hartssyror

Övriga uppgifter

Seriens namn och nummer

Vatten- och miljöförvaltningens publikationer
- serie A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Sidantal

S. 39-83

Språk

Finska

Pris

Sekretessgrad

Offentlig

Distribution

Tryckericentralen Ab
PB 516, 00101 Helsingfors, Finland

Förlag

Vatten- och miljöstyrelsen
PB 250, 00101 Helsingfors, Finland

Published by
National Board of Waters and the Environment

Date of publication
August 1994

Author(s)

Matti Verta, Ari Langi, Jukka Ahtiainen, Tarja Nakari, Jukka Puustinen,
Esko Talka, Johanna Silvonen, Gun Sannholm, Olli Järvinen and Marja Ruoppa

Title of publication

Environmental effects of ECF- and TCF-bleached pulp mill effluents
Part II Chemical and biological characterization

Type of publication

Research report

Commissioned by

Parts of publication

Part I Summary report

Part II Chemical and biological characterization

Part III Model ecosystem studies

Part IV Complexing agents

Part V Literature review

Abstract

Eighteen untreated, pilot treated and secondary treated bleach effluents from two pulp mills were studied in order to compare toxicity to a large number of elements and organic compounds. General characteristics, BOD₇, COD_{Cr}, TOC, loss on ignition, suspended solids, color, DCM-extract, as well as specific compounds, AOX, totN, totP, 25 major and trace elements, phenolic compounds, fatty acids, resin acids, molecular weight (MW) distribution, terpenes and sterols, EDTA and DTPA were determined. The toxicity was assessed by: *Pseudomonas putida* growth inhibition test, *Vibrio fischeri* luminescence bacteria test, *Daphnia magna* mobility inhibition test, zebra fish (*Branchydanio rerio*) hatching and growth inhibition test, and *Selenastrum capricornutum* algae growth test.

The chemical composition of organic constituents of Elemental Chlorine Free (ECF) and Total Chlorine Free (TCF) pulp bleach effluents did not show large differences. Secondary treatment was effective in the elimination of organic compounds. Total nitrogen concentrations were clearly higher in the TCF-treated effluents than in the other effluents. The amount of Absorbed Organic Chlorine (AOX) was proportional to the use of chlorine in bleaching.

Both TCF- and ECF-bleached effluents were toxic before secondary treatment, generally at dilutions less than 30 %. No significant differences in the toxicity of effluents were found between different bleaching procedures. The toxicity of effluents was almost totally eliminated by secondary treatment.

A toxicity index based on EC50 values of the most sensitive tests, *V. fischeri*, *S. capricornutum*, and *B. rerio*, was calculated for every effluent, and related to the chemical composition of the effluents. The toxicity was best explained by the total amount of organic compounds (COD) in the effluents, phenolic compounds and fatty and resin acids originating from wood material. The sum of the concentrations of phenols, fatty acids and resin acids in the toxic dilutions of effluents exhibited levels comparable to EC50 values in the literature. On the other hand, AOX did not explain the toxicity of the effluents.

Keywords

Pulp industry, bleaching, waste water, toxicity, toxicity tests, chemical analysis, organic matter, phenols, fatty acids, resin acids

Other information

Series (key title and no.)

Publications of the Water and Environment
Administration - series A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Pages

P. 39-83

Language

Finnish

Price

Confidentiality

Public

Distributed by

Painatuskeskus Oy
P.O. Box 516, FIN-00101 Helsinki, Finland

Publisher

National Board of Waters and the Environment
P.O. Box 250, FIN-00101 Helsinki, Finland

OSA II

SISÄLLYS

	Sivu
1 JOHDANTO	47
2 MENETELMÄT	49
2.1 Tutkitut jätevesinäytteet	49
2.2 Kemiallinen karakterisointi	50
2.3 Biologinen karakterisointi	54
3 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	57
3.1 Kemiallinen karakterisointi	57
3.2 Biologinen karakterisointi	65
3.3 Kemiallisten ominaisuuksien yhteydet todettuihin vaikutuksiin	70
4 JOHTOPÄÄTÖKSET	77
KIRJALLISUUS	78
LIITTEET	81

1 JOHDANTO

Taustaa

Huhtikuun lopulla v.1993 Suomessa otettiin käyttöön täysmittakaavainen koelaitos koivusellun otsonivalkaisua varten. Toisella sellutehtaalla on myös syksystä 1993 lähtien valkaistu sulfaattisellua otsonilla. Näiden kahden tehtaan lisäksi otsonivalkaisuun siirrytään lähitulevaisuudessa mahdollisesti myös muilla tehtailla. Samanlaisesti on myös muidenkin happikemikaalien mm. peroksidin käyttö massan valkaisukemikaalina yleistymässä. Useammalla tehtaalla Suomessa valmistetaan kokonaan ilman kloorikemikaaleja valkaistua massaa (TCF-valkaisu, Totally Chlorine-Free). Kaikki valkaistua sellua valmistavat tehtaat Suomessa valkaisevat tänä päivänä ilman kloorikaasua.

Otsonin ja peroksidin käyttöön perustuvien valkaisumenetelmien jätevesien kemiallisesta koostumuksesta sekä niiden ympäristövaikutuksista löytyy hyvin vähän julkaistua tietoa. Myös kloorikaasuvalkaisusta luopumisen vaikutuksia valkaisuodosten koostumukseen ja vesistöön menevän jäteveden vesistövaikutuksiin on toistaiseksi tutkittu hyvin vähän.

Valkaisukemikaalina otsoni on hyvin tehokas. Otsonointiolosuhteet on valittava harkiten, jotta vältetään tietyissä olosuhteissa syntyvien radikaalien epäselektiiviset reaktiot puun komponenttien kanssa. Otsonivalkaisu muuttaa todennäköisesti valkaisu-jätevesien koostumusta verrattuna konventionaalisiin kloorikemikaalivalkaisun jätevesiin. Otsonin sekä peroksidin käyttö valkaisussa edellyttää kompleksinmuodostajien käyttöä, mikä osaltaan muuttaa jätevesien koostumusta esim. typen osalta. On myös mahdollista, että jätevesien koostumuksen muutos vaikuttaa jätevesien käsiteltävyyteen ja ilmenee vesistössä aiempaan nähden erilaisina vaikutuksina.

Edellä todetun vuoksi katsottiin happikemikaalien käyttöön perustuvan valkaisun vaikutusten monipuolinen selvittäminen tarpeelliseksi. Otsonivalkaisuun siirtyville laitoksille on vesi- ja ympäristöhallinnon taholta esitetty velvoitetta selvittää jätevesien koostumusta, käsiteltävyyttä, myrkyllisyyttä ja vaikutuksia vesistössä. Yhdistämällä osittain yksittäisten tehtaiden selvitysvelvoitteet ja sellaiset tutkimuskohteet, jotka ovat paremmin yleistettävissä yhdeksi laajaksi tutkimusprojektiksi, haluttiin välttää päällekkäistä työtä.

Tavoitteet

Kaksivuotisen tutkimusprojektin tavoitteena on saada käsitys otsonin ja peroksidin käyttöön perustuvan valkaisun jätevesien ominaisuuksista ja ympäristövaikutuksista mahdollisimman monipuolisesti suhteellisen nopealla aikataululla ja niin, että nyt tehtävät selvitykset ovat kaikkien osapuolten, teollisuuden, viranomaisten sekä tutkimus- ja kehitystahojen hyödynnettävissä.

Kemiallisella ja biologisella karakterisoinnilla pyritään arvioimaan jätevesien koostumusta ja niiden haitallisuutta. Monipuolisempi kuva jätevesien mahdollisista vaikutuksista vastaanottavassa vesistössä saadaan tutkimalla jätevesiä myös malliekosysteemikokeiden avulla. Jätevesien käsiteltävyys biologisessa puhdistamossa pyritään selvittämään seuraamalla otsoni- ja peroksidivalkaisua käyttävien tehtaiden puhdistamoiden toimintaa. Kompleksinmuodostajien käyttäytyminen ja niiden vaiku-

tukset jätevesien puhdistamossa ja vesistössä on tärkeä happikemikaalien käyttöön liittyvä osa-alue, josta pyritään saamaan enemmän tietoa.

Toteutus

Projekti koostuu seuraavista osaprojekteista:

- 1) kirjallisuusselvitys
- 2) jätevesien kemiallinen ja biologinen karakterisointi
- 3) kompleksinmuodostajat vesistössä
- 4) malliekosysteemitutkimukset

Tässä raportissa käsitellään kemiallisen ja biologisen karakterisoinnin tulokset projektin ensimmäisen vaiheen (1993 - 1994 kevät) osalta. Kemiallisesti jätevedet karakterisoitiin pääasiassa Keskuslaboratoriossa (KCL). Vesien- ja ympäristöntutkimuslaitos (VYL) vastasi metallien määrittämisestä. Liete- ja vesinäytteiden kompleksinmuodostajien määrittämisestä vastasi JuVeGroup Oy Ltd. Biologisen karakterisoinnin testit suoritettiin vesien- ja ympäristöntutkimuslaitoksen biologisessa ja mikrobiologisessa laboratoriossa.

Biologisilla karakterisointitutkimuksilla pyrittiin saamaan tietoa jätevesien haitallisuudesta. Tutkimuksessa käytettiin kansainvälisesti standardisoituja testimenetelmiä, jotka ovat suhteellisen lyhytaikaisia ja perustuvat useimmiten eliöiden kasvun, aineenvaihdunnan tai kuolevuuden mittaamiseen. Testien avulla voidaan alustavasti ja karkeasti arvioida myrkkynuormituksen olemassaoloa ja suuruutta. Ne antavat myös viitteitä siitä, mihin osaan vesiekosysteemiä vaikutukset saattavat kohdistua. Yhdessä kemiallisten analyysitulosten kanssa nämä lyhytaikaistestit antavat lisäksi pohjan kuormitustarkkailun suuntaamiselle.

Yksisoluiset levät on useissa yhteyksissä todettu herkiksi myrkkynuorkutusten ilmentäjiksi. Levätesteillä voidaan laboratorio-oloissa tutkia esimerkiksi jätevesien tai kemikaalien vaikutusta levien kasvuun tai yhteyttämiseen. Koeliuosten leväkasvua verrataan ilman tutkittavaa jätevettä tai kemikaalia kasvavaan kontrolliviljelmään. Testattavan liuoksen vaikutus voi olla leväkasvua inhiboiva tai stimuloiva. Koeliuoksen väri ja hiukkasten määrä saattavat haitata levien kasvua. Testin tuloksia ei voida suoraan käyttää vastaanottavan vesistön koko leväyhteisöön kohdistuvien vaikutusten arvioinnissa, koska testissä käytetään vain yhtä levälajia.

Valobakteeritesti ja *Pseudomonas putida*- bakteerin kasvunestymistesti ovat vakiintuneimmat ja käytetyimmät mikrobimyrkyllisyystestit jätevesien myrkyllisyyden arvioinnissa. Valobakteerin valontuoton estyminen kertoo heterotrofisten mikrobien energia-aineenvaihdunnan akuuteista häiriöistä ja *P. putida*- testi usean sukupolven solunjakautumisen häiriöistä. Tästä johtuen nämä testit muodostavat käyttökelpoisen testiparin, joka kertoo jäteveden tai eri jätevesijakeiden vaikutuksista mikrobistoon joko aktiivilieteprosessissa tai vesistössä. Paitsi pelkistä mikrobiston vaikutuksista nämä testit voivat varoittaa myös mahdollisista haittavaikutuksista korkeammillekin eliöille. Muistuttavathan eri eliöryhmien entsyymikoneistot (energiantuotanto, solunjakautuminen) periaatteiltaan toisiaan.

Vesikirpputesti on yksi yleisimmin käytetyistä myrkyllisyystesteistä. Sen avulla voidaan määrittää vesiliukoisessa muodossa olevien aineiden akuutti myrkyllisyys

Daphnia magna- vesikirpuille. Seeprakalan mäti-poikastestin avulla testataan jätevesien sekä vesiliukoisten aineiden myrkyllisyyttä laboratorio-olosuhteissa seeprakalan hedelmöityneeseen mätiin ja kuoriutuneisiin poikasiin. Testeistä saatavia tuloksia ei voida suoraan soveltaa muilla eläinlajeilla tehtäviin testeihin. Eri lajien aineenvaihdunta samoin kuin mädin kuoriutumisaika ja poikasten kehitys vaihtelevat suuresti, mistä johtuen myös lajien herkkyyks haitallisille aineille vaihtelee. Vakioiduissa laboratorio-oloissa tehtävien standarditestien tuloksia ei myöskään voi suoraan soveltaa luontoon, sillä laboratorio-olosuhteissa tehtävät testit eivät voi täysin jäljitellä normaaleita luonnonolosuhteita.

2 MENETELMÄT

2.1 Tutkitut jätevesinäytteet

Kemiallista ja biologista karakterisoinita varten otettiin jätevesinäytteitä Wisaforest Oy:n tehtaalta ja Enocell Oy:n tehtaalta.

Wisaforestista otettiin näytteitä sekä valkaisu-jätevesistä että vesistöön menevästä kokonaisjätevedestä. Valkaisu-jätevesinäytteet ovat happaman ja alkalisen valkaisu-suodoksen sekoitus. Sekoitus on tehty samassa suhteessa valkaisimon todellisiin virtausmääriin. Hapanta jätevesijaetta ei ole neutraloitu ennen sekoitusta.

Taulukossa 1 on yhteenveto Wisaforestin tutkituista jätevesinäytteistä. Näytteitä on otettu sekä koivu että mäntysellun ECF- ja TCF-valkaisun yhteydessä. Samanaikaisesti on otettu näyte vesistöön menevästä kokonais-jätevedestä. ECF- ja TCF-valkaisu-jätevesinäytteet on otettu 2-valkaisulinjasta. Näytteidenottohetkellä on kaikissa tapauksissa 1-valkaisulinjalla ollut konventionaalinen mäntyvalkaisu. Tästä jätevedestä on myös tehty kemiallinen ja biologinen karakterisointi. Vesistöön menevässä kokonaisjätevedessä on 2-valkaisu-linjan jäteveden lisäksi sellutehtaan muiden osastojen jätevedet, 1-valkaisulinjan jätevedet sekä paperitehtaan jätevedet.

Taulukko 1. Wisaforest Oy:n valkaisu-jätevesinäytteet.

Jätevesinäyte ¹⁾	Näytteenottopvm	Tuotanto, valkastu sellu t/d	valkaisu-sekvenssi	valkaisu-jätevesi m ³ /t ²⁾	kokonais-jätevesi vesistöön m ³ /ADt ²⁾
KONV-m	30.04	800	D/C ₄₀ -E ₀ -D ₁ -E ₂ -D ₂	20	78
ECF-m	06.08	900	A-D ₀ -E ₀ -D ₁ -E ₂ -D ₂	22	81
ECF-k	22.05	900	A-D ₀ -E ₀ -D ₁ -E ₂ -D ₂	26	100
ECF-k	13.07	900	A-D ₀ -E ₀ -D ₁ -E ₂ -D ₂	28	64
TCF-m	16.08	700	O-Q-Z _{OP} -A _Z -E _P -A	19	71
TCF-k	02.06	600	O-Q-Z _{OP} -A _Z -E _P -A	16	68

¹⁾Raportissa käytettyjen jätevesinäytteiden koodien selitykset ovat liitteessä 1.

²⁾ADt = tonni ilma-kuivaa (90 %) sellua

Vastaavat kokonaisjätevedet on otettu samanaikaisesti.

Malliekosysteemitutkimuksia varten otettiin 25.5. koivusellun ECF-valkaisusta (sama tuotantojakso kuin ECF-ko 22.5. otettu näyte) sekä 2.6 koivusellun TCF-valkaisusta jätevesinäyte. Nämä jätevedet puhdistettiin pilot-aktiivilietelaitoksessa. Nämä pilotlaitteistossa käsitellyt jätevedet tutkittiin myös malliekosysteemeissä. Näytteet otettiin vuorokauden kokoomanäytteinä.

Enocellin jätevesinäytteet on otettu tasausaltaan jälkeen, jälkiselkeytyksen jälkeen ja vesistöön menevästä jätevedestä. Kaikki jätevesinäytteet edustavat siis tehtaan kokonaisjätevettä. Näytteidenottohetkillä on molemmilla valkaisuainjoilla ajettu samantyyppistä valkaisua, mänty toisella linjalla ja koivu toisella. Näytteet on otettu TCF-massan tuotantojaksosta (31.8.1993) sekä vastaavat näytteet ECF-massan tuotantojaksosta (16.12.1993). Taulukossa 2 on yhteenveto Enocellin tutkituista jätevesinäytteistä.

Taulukko 2. Enocellin jätevesinäytteet.

Jätevesi-näyte ¹⁾	Näytteen-ottopvm	Tuotanto	Valkaisu-sekvenssi t/d	Valkaisu-jätevesi m ³ /ADt ²⁾	Kokonais-jätevesi m ³ /ADt ²⁾
ECF-T	16.12.	1326	D-E-D-D	30	45
ECF-AS	16.12.				
ECF-U	16.12.				
TCF-T	31.08.	980	Q-P-P-P	40	58
TCF-AS	31.08.				
TCF-U	31.08.				

¹⁾Raportissa käytettyjen jätevesinäytteiden koodien selitykset ovat liitteessä 1.

²⁾ADt = tonni ilmakeivää (90 %) sellua

Näytteet on otettu pistonäytteenä. Näytteet pakastettiin litran pulloihin ja lähetettiin pakastettuna analysoitaviksi.

2.2 Kemiallinen karakterisointi

KCL:n ympäristönsuojeluosaston vesianalyysilaboratoriossa suoritettiin analyysit: BOD₇, COD_{Cr}, TOC, AOX, kokonaistyyppi, kokonaisfosfori, hehkutusjäännös, kiintoaine, väri sekä rasva- ja hartsihapot. KCL:n kemian analyysiosastossa suoritettiin seuraavat analyysit: DKM-uute, kokonaisfenolit, moolimassajakauma, sterolit, terpeenit ja triterpeenialkoholit.

Biologinen hapenkulutus (BOD₇) (SFS 5508)

Näyte laimennettiin ravinteita sisältävällä vedellä, joka oli kyllästetty hapella. Tarvittaessa lisättiin siirrosta. Nitrifikaation estämiseksi lisättiin allyyylitioureaa (ATU). Tämän jälkeen määritettiin näytteen happipitoisuus. Näyte inkuboitiin 20,0 ± 1,0 °C lämpötilassa pimeässä 7 d ± 6h, minkä jälkeen happipitoisuus määritettiin uudestaan.

BOD₇-arvo laskettiin happipitoisuuksien erotuksesta ottaen huomioon laimennuksen sekä siirroksen ja laimennusveden hapen kulutuksesta aiheutuvat korjaukset.

Kemiallinen hapen kulutus (COD_{Cr}) (SFS 5504)

Näytettä keitettiin kaksi tuntia suljetussa näyteputkessa väkevän rikkihapon, elohopeasulfaatin, hopeakatalysaattorin ja tunnetun kaliumdikromaattimäärän kanssa. Rikkihapon konsentraatio hapetuksen aikana oli noin 9,5 mol/l. Näytteessä oleva hapettava aine pelkistää osan dikromaatista. Jäljelle jäävä dikromaattimäärä määritettiin titraamalla rauta(II)-liuoksella. COD_{Cr}-arvo laskettiin happena näytteen kuluttamasta dikromaattimäärästä.

Orgaaninen kokonaishiili (TOC) (SFS-ISO 8245)

Näytteessä oleva orgaaninen hiili hapetettiin kemiallisesti (natriumpersulfaatilla) hiilidioksidiksi (CO₂). Reaktiota nopeutettiin ultraviolettisäteilyn avulla. Muodostunut CO₂ määritettiin CO₂-herkällä infrapuna-analysaattorilla. Syntynyt CO₂-määrä on suoraan verrannollinen näytteen orgaaniseen hiilipitoisuuteen.

Orgaanisesti sidottu kloori (AOX-menetelmä) (SCAN_W 9:89)

Näyte hapotettiin typpihapolla, ja sen orgaaniset ainekset adsorboitiin aktiivihiileen ravistelulla. Epäorgaaniset klooria sisältävät ionit korvattiin nitraatti-ioneilla. Hiili poltettiin hapessa kvartsiputkessa noin 1000 °C:n lämpötilassa. Muodostunut suolahappo absorboitiin elektrolyyttiliuokseen ja määritettiin mikrokulometrisellä titrauksella.

Epäorgaaninen ja orgaaninen typpi (modifioitu kjeldahl-menetelmä) (SFS 5505)

Nitraatti ja nitriitti pelkistettiin Devardan seoksella. Orgaaninen aine hajotettiin rikkihappopoltossa kuparikatalysaattorin läsnäollessa. Poltossa muodostuneesta ammoniumsulfaatista vapautettiin ammoniakki lisäämällä natriumhydroksidia ja ammoniakki tislattiin indikaattoria sisältävään boorihappoliuokseen. Ammonium määritettiin tisleestä titraamalla rikkihapolla.

Kokonaisfosfori (kjeldahlpoltto) (KCL-menetelmä 228:89, SFS 3026)

Epäorgaaniset fosfaattikompleksiyhdisteet ja orgaanisesti sitoutunut fosfori muutettiin ortofosfaatiksi keittämällä näytettä rikkihapon ja kaliumperoksodisulfaatin kanssa. Liuoksessa, joka oli rikkihapon suhteen n. 0,2 mol/l, ortofosfaatti muodostaa molybdaatin ja kolme-arvoisen antimonin kanssa antimoni-12-fosforimolybdeenihappoa. Askorbiinihappo pelkistää sen siniseksi kolloidiseksi kompleksi-yhdisteeksi. Kompleksiyhdisteen absorbanssi, joka mitattiin 880 nm aallonpituudella, oli verrannollinen ortofosfaattipitoisuuteen.

Hehkutusjäännös (SFS 3008)

Hehkutusjäännös määritettiin hehkuttamalla näytteen kuivaa jäännöstä 550 °C lämpötilassa ja punnitsemalla jäännös.

Kiintoaine (SFS 3037)

Näyte suodatettiin esikäsitellyn ja punnitun lasikuitusuodattimen (Whatman GF/A) läpi. Suodatin kuivattiin (105 °C) ja punnittiin.

Väri (ISO 7887)

Näytteet suodatettiin 0,45 µm membraanisuolettimella. Näytteestä mitattiin absorbansit 436 nm ja 465 nm aallonpituudella. Väri ilmoitettiin absorptiokertoimena molemmille aallonpituudelle.

Rasva- ja hartsihapot (KCL-menetelmä 218:86)

Rasva- ja hartsihapot uutettiin petroolieetterillä happamaksi tehdystä näytteestä, johon oli lisätty asetonia ja metanolia. Uutetut hapot metyloitiin ja määritettiin kaasukromatografisesti kapillaarikolonnia ja liekki-ionisaatiodektoria (FID) hyväksi käyttäen.

DKM-uute

500 - 1000 ml näytettä hapotettiin HCl:llä pH=4:ään ja uutettiin dikloorimetaanilla jatkuvatoimisessa uuttolaitteessa 24 tuntia. Dikloorimetaani erotettiin vedestä erotussuppilossa ja liuotin haihdutettiin tislamalla. Uute kuivattiin vakiopainoon lämpökaapissa 105 °C:ssa. Jäännös punnittiin ja punnitustuloksesta laskettiin uutteen määrä mg/l.

Kokonaisfenolit (Tamminen ym. 1993)

Menetelmä perustuu vapaiden fenolien UV-absorptiomaksimin siirtymään pH:n funktiona. Näyteliuos laimennettiin NaOH-liuoksella (=0,2 mol/l) ja puskuriliuoksella pH=12 (konsentraatio NaOH:n suhteen 0,1 mol/l). Absorptiokäyrä ajettiin UV-spektrofotometrillä aallonpituusalueella 230 - 400 nm käyttäen referenssinä liuosta pH=6. Emäksiset näyteliuokset ajettiin molemmat erikseen. Absorptiokäyrän maksimit luettiin aallonpituuksilla 300 nm ja 350 nm. Tuloksista laskettiin kokonaisfenolipitoisuus ja konjugoituneiden fenolien osuus näytteessä.

Moolimassajakauma (Forss ja Sägfors 1984)

UV-absorboivien yhdisteiden suhteellinen moolimassajakauma määritettiin geelikromatografisesti käyttämällä kolonnitäytteenä SEPHADEX G-50:tä ja eluenttina natriumhydroksidin vesiliuosta (0,5 mol/l).

UV-absorboivien yhdisteiden pitoisuutta eluentissa seurattiin läpivirtauskennolla varustetulla UV-fotometrillä aallonpituudella 280 nm.

Kolonne kalibroitiin moolimassoiltaan tunnetuilla malliaineilla (Cytochrom C, Glucagon ja Bacitracin) ja näin saadulta kalibrointisuoralta määritettiin ennalta valitut moolimassarajat ja niitä vastaavat suhteelliset retentiotilavuudet. Näytteistä on ilmoitettu pinta-alojen määrittämisen jälkeen ne prosenttiosuudet, jotka ylittivät ennalta valitut moolimassarajat.

Sterolit, terpeenit, triterpeenialkoholit

100 ml näytettä hapotettiin HCl:llä pH=2:een ja uutettiin dikloorimetaanilla erotussupplissa ravistelemalla. Uutteet yhdistettiin ja haihdutettiin kuiviin pyöröhaihduttimella ja lopuksi typpellä. Jäännös kuivattiin vakuumlämpökaapissa alle 40 °C:een lämpötilassa silikageelin kanssa ja kuivaan jäännökseen lisättiin 100 µl silylointi-reagenssia BSTFA (N,O-bis{trimethylsilyl}trifluoroacetamide). Näytettä lämmitettiin yksi tunti 70°C:ssa ja laimennettiin ennen kaasukromatografista analysointia tarvittaessa tetrahydrofuraanilla. Näyte analysoitiin kaasukromatografisesti silikakapillaarikolonnilla SE-54 ja tulokset tarkistettiin massaspektrometrisesti samalla kolonnilla. Määrittämissä käytettiin sisäisenä standardina dotriakontaania (C32).

Seuraavat yhdisteet kvantitoitiin:

kampesteroli
stigmasteroli
β-sitosteroli
β-sitostanoli
betulinoli

Kompleksinmuodostajat

Vesinäyte haihdutettiin kuivaksi ja kompleksinmuodostajat derivoitiin booritrifluoridimetanoli kompleksilla (Lennart 1990). Näytteeseen lisättiin fosfaattipuskuria neutraloimiseksi ja kompleksinmuodostajat uutettiin liuottimeen, josta tehtiin injektio kaasukromatograafiin varustettuna massaselektiivisellä ilmaisimella.

Kompleksinmuodostajien pitoisuuden määrittäminen tehtiin ulkoisen standardin menetelmän mukaan käyttäen tunnettujen puhtaiden malliaineiden pitoisuutta määrittämiseen. Suurimman intensiteetin massafragmentteja käytettiin pitoisuuden määrittämiseen.

Analyysien saanto mitattiin lisäämällä tislattuun veteen sekä järviveteen (Lohjanjärvi) eri pitoisuuksia puhtaita malliaineita (EDTA & DTPA). Saanto oli n. 60-80 % järvivedessä. Tislatussa vedessä saanto oli vain n. 25-50 %

Metallit

Wisaforestin näytteistä (valkaisu, purku) erotettiin kokoomanäytteen keruun jälkeen osanäyte happopestyyn polyeteenipulloon (HDPE, Nalgene Labware). Wisaforestin pilot-näytteistä ja Enocell'in näytteistä otettiin osanäyte happopestyihin polyeteenipulloihin näytteiden sulatuksen yhteydessä. Näytteet säilöttiin 0,5 ml HNO₃(sup-

rapur) liuoksella. Näytteistä analysoitiin ICP-MS (Perkin-Elmer Sciex Elan 5000) tekniikalla alkuaineet, joiden pitoisuudet alustavalla semikvantitatiivisella analyysillä ylittivät määrittäysrajan. Alkuaineet olivat Si, Na, Mg, K, Ca, Fe, Mn, Al, Ti, Ba, Sr, Zn, Ni, Cr, Cu, Rb, V, Pb, As, Mo, Co, Cd ja U. Rodiumia (Rh) käytettiin sisäisenä standardina. Referenssimateriaalina käytettiin SLRS-2 (Riverine Water Reference Material for Trace Metals, National Research Council, Canada). Analyysien todentaminen tehtiin EPA:n menetelmällä 200.8 (Long ja Martin 1992).

2.3 Biologinen karakterisointi

Levätesti

Levätestit tehtiin ajalla 11.1. - 18.2.1994 pääsääntöisesti SFS:n standardin (SFS 5072) mukaisesti. Poikkeuksena oli kuitenkin leväkasvun mittausten menetelmä, joka tehtiin fluorometrisesti ISO:n standardin (ISO 8692) mukaan. Referenssimateriaalina käytettiin kaliumdikromaattia. Testin kesto oli 72 tuntia.

Kasvatuhuoneen lämpötila vaihteli testien aikana välillä 21,6 - 23,0 °C, kuitenkin yhden testin aikana lämpötila ei vaihdellut enempää kuin 0,6 °C. Valaistus (kirkas valkea) oli koko ajan 5000 ± 1000 lx. Kasvatusastioita ravisteltiin testin aikana vähintään kaksi kertaa vuorokaudessa.

Kaikki jätevedet olivat pakastettuja ja ne testattiin heti sulatuksen jälkeen, paitsi Enocell Oy:n TCF-ajon vedet, jotka jouduttiin pakastamaan ja sulattamaan kahteen kertaan. Sulatuksen jälkeen jätevedet suodatettiin lasikuitusuodattimen (0,22 µm huokoskoko) läpi steriileihin pulloihin, koska esikokeissa jätevesissä oli havaittu levien kasvua haittaavaa, voimakasta bakteerikasvua. Ennen steriilisuodatusta jätevesien pH mitattiin ja säädettiin arvoon $7,0 \pm 0,3$.

Testit tehtiin 100 ml happopestyissä ja steriloiduissa kartiopulloissa. Koeliuostilavuus oli 40 ml; 20 ml kasvatusliuosta (10% Z8, ohje SFS standardissa 5072), 20 ml jätevesilaimennosta, joka oli tehty deionisoituun, steriiliin veteen. Tutkitut jätevesipitoisuudet olivat 1 %, 3,2 %, 10 %, 32 % ja 50 %, joista kustakin oli kolme rinnakkaista näytettä. Koeliuokset tehtiin aina testin aloittamista edeltävänä päivänä liuosten ja ilman välisen kaasutasapainon varmistamiseksi.

Testit aloitettiin lisäämällä koeliuoksiin 7 vrk ikäistä leväsiirrosta siten, että levätiheys kasvatusastioissa vaihteli testin alussa välillä $3,8 \cdot 10^3$ - $3,8 \cdot 10^4$ solua/ml. Leväsiirroksen suuruus tarkistettiin aina myös mikroskopoimalla. Levien kasvua mitattiin fluorometrisesti (Sequoia-Turner, model 450 Digital Fluorometer, suodattimet NB440(eksitaatio) ja SC665(emissio) 24, 48 ja 72 tunnin jälkeen kokeen aloittamisesta. Näytteet mitattiin siirrostamatonta jätevesilaimennosta vastaan. Lisäksi mitattiin siirroksen levätiheys kontrollinäytteissä kokeen alussa.

Mittaustuloksista piirrettiin levien kasvukäyrät eri jätevesilaimennoksissa. Testillä määritettiin EC20-, EC50- ja EC80-arvot (tutkittavan liuoksen pitoisuudet, jotka aiheuttavat kontrolliin verrattuna 20 %, 50 % tai 80 % inhibition levien kasvussa).

Valobakteeritesti

Vibrio fischeri on yleinen meriympäristön heterotrofinen bakteeri (kuten myös *Photobacterium phosphoreum*, joksi testissä käytettävää kantaa aiemmin kutsuttiin). Tämä gram-negatiivinen bakteeri vastaa aineenvaihdunnaltaan ja käyttäytymiseltään muita ympäristön heterotrofisia bakteereja, paitsi se tuottaa normaalin aineenvaihdunnan osana valoa näkyvällä aallonpituudella. Ilmiön aiheuttaa bakteerin lusifeeraasiensyymi, jolle siirtyy energiaa suoraan elektroninsiirtoketjulta. Testi perustuu *Vibrio fischerin* valontuoton vähenemiseen jos se altistuu haitallisille aineille. Valontuoton inhibitio kertoo vakavasta häiriöstä bakteerin välttämättömässä aineenvaihdunnassa (Bulich ym. 1981).

Pakastettujen jätevesinäytteiden alkuperäinen pH mitattiin sulatuksen jälkeen ja säädettiin 7,0 +/- 0,2:een ennen myrkyllisyystestejä. Tutkittavasta näytteestä valmistettiin laimennussarja 2%:een suolaliuokseen testiputkiin tai säädettiin näytteiden NaCl-pitoisuus 2%:iin (kokonaistilavuus ilman siirrosta 990 µl). Laimennussarja arvioitiin esikokeilla ja varsinaisissa testeissä tutkitut pitoisuudet vaihtelivat 0,5 %:sta aina 90%:iin näytteen myrkyllisyydestä riippuen.

Testauksessa noudatettiin pääsääntöisesti kansainvälistä standardiehdotusta ISO/CD 11 438, (1993) (vastaava kuin Microtox^R-menetelmä) eroavuutena siirroksen valmistus. Parin päivän ikäisten valobakteeripesäkkeiden valontuotto tarkistettiin ja maljalta poimittiin pesäkkeitä rekonstituutioliuokseen. Tämän suspension sameus (n.1 McF, McFarland Standard) ja valontuotto vakioitiin eri testikerroilla kutakuinkin samaksi (esim. BioOrbit 1253 luminometrillä n. 3000 yksikköä). Suspension annettiin stabiloitua 10 minuuttia ja se pidettiin 15° C:ssa. Tätä siirrosta pipetoitiin 10 µl kuhunkin testiputkeen 490 µl:aan 2% NaCl liuosta. Putkien annettiin stabiloitua 15° C:ssa 15 minuuttia ennen alkulumesenssin mittausta ja näytelaimennosten (500 µl) pipetoimista niihin.

Valontuoton vähenemistä näytteissä 30 minuutin inkuboinnin aikana 15°C verrattiin kontrollinäytteen (deionisoitu vesi + 2% NaCl) valontuottoon. Tästä laskettiin valontuoton estymisprosentti (H%) eri laimennoksista ja arvioitiin annos-vastekäyrältä EC50 ja EC20 pitoisuudet (EC50= pitoisuus, jossa valontuotto on puolet kontrollista).

Refenssikemikaalina käytetyn 3,5-dikloorifenolin EC50-pitoisuus oli 3,4 mg/l. Lisäksi testattiin yksi sama näyte (ECF-k-V, 22.5.) menetelmävertailuna Keskuslaboratoriossa ja vesien- ja ympäristöntutkimuslaitoksessa. Molemmissa laboratorioissa päädyttiin samaan EC50- pitoisuuteen.

Pseudomonas putida- bakteerin kasvunestymistesti

P. putida on yleinen heterotrofinen vesiympäristön bakteeri. Testissä kasvatetaan ko. bakteereja vakioiduissa oloissa jäteveden eri konsentraatioissa useita sukupolvia. Inkuboinnin aikana jäteveden sisältämät haitalliset aineet voivat inhiboida solunjakautumista, joka mitataan absorbanssin muutoksena (Brinkmann ja Kühn 1977). Tämän bakteerin reagointi haitallisiin aineisiin on yleistettävissä myös muiden heterotrofisten bakteerien vastaavaan käyttäytymiseen.

Pakastettujen jätevesinäytteiden alkuperäinen pH mitattiin sulatuksen jälkeen ja säädettiin testiä varten 7:ksi. Testauksessa noudatettiin ISO:n standardiehdotusta ISO

DIS 10 712 (1993) paitsi testiliuosten annostelussa ja kasvun mittauksessa, jossa käytettiin Bioscreen C (Labsystems)- laitetta. Referenssikemikaalina käytetyn 3,5-dikloorifenolin EC50-pitoisuus oli n. 23 mg/l.

Pseudomonas putida- viljelmää kasvatettiin ensin liuoksessa siirrokseksi tiettyyn sameuteen (esim. TE/F= n. 50) ja siirrostettiin testiliuokset sopivalla määrällä tätä siirrosta (esim. Bioscreenissä 20 µl/350 µl). Tämän jälkeen koeyksiköitä inkuboitiin 16 tuntia 21° C:ssa ja kasvua mitattiin sameutena. Kasvua jäteveden eri laimennoksissa verrattiin konrollitestiin. Kasvun estymisen (prosenttia kontrollista) avulla arvioitiin kasvukäyristä eri näytteiden EC50, EC20 ja EC10 pitoisuudet.

***Daphnia magna*- vesikirpputesti**

Vesikirpputesti tehtiin ISO:n standardiohjeen (ISO 6341:1989) mukaisesti. Testillä määritetään tutkittavan liuoksen pitoisuus, joka tekee puolet koe-eläimistä liikuntakyvyttömiksi 24 tunnin koeaikana (24-h EC50 l. Effective Concentration of 50 %). Testissä käytetään alle 24 tunnin ikäisiä vesikirpun poikasia. Standardin mukaan eläinten ikä on mainittava testin yhteydessä, sillä vesikirppujen herkkyys haitallisille aineille riippuu niiden iästä. Poikaset pipetoidaan näyte- ja kontrollivesiin ja niiden liikuntakyky tarkistetaan vähintään kolme kertaa testin aikana. Vesikirppujen herkkyys testataan kaliumdikromaatilla, jonka 24-h EC50 tulee olla rajoissa 0,9-2,0 mg/l. Vesikirppujen herkkyys testattiin jokaisen testikerran yhteydessä. Kaliumdikromaatin 24-h EC50 oli välillä 0,9 - 1,75 mg/l. Testattavan kantaliuoksen (50,5 mg/l) pH oli 5,1. Kaikissa testipitoisuuksissa pH oli 7,6.

Wisaforestin 30,4.93 otetut näytteet testattiin vesikirpputestillä sekä pakastamattomina että pakastettuina. Kaikki muut testit on tehty pakastettuina säilytetyistä näytteistä heti näytteiden sulatuksen jälkeen (sekä vesikirpputestit että seeprakalan mäti-poikastestit). Wisaforestin pilot-näyte on jouduttu sulattamaan kahdesti.

Jos näytteiden pH-arvot poikkesivat paljon neutraalista, näytteet neutraloitiin ennen laimennosten tekoa. Vesikirpputestejä tehtiin useissa tapauksissa sekä neutraloimattomilla että neutraloiduilla näytteillä. Prihan mukaan (suull.tiedonanto) $\text{pH} \leq 4$ ja ≥ 10 ovat tappavia vesikirpuille.

Seeprakalan mäti-poikastesti

Seeprakalan mäti-poikastesti tehtiin SFS:n standardin (SFS 5501) mukaisesti. Juuri hedelmöitynyttä seeprakalan mätää (2-4 tunnin ikäistä) ja kuoriutuneita poikasia haudotaan testi- sekä kontrolliliuoksissa Mädin kuolleisuutta sekä poikasten kuoriutumista, kuntoa ja kuolleisuutta seurataan päivittäisten vedenvaihtojen yhteydessä 12 - 14 vuorokautta. Testissä kaloja ei ruokita. Poikasten ruskuaispussin ravinto riittää n. 13-14 vrk + 26° lämpötilassa. Tuloksista lasketaan poikasten keskimääräinen kuoriutumisaika sekä mädin ja poikasten elinaika. Kontrolliin verraten määritetään pienin kuoriutumiseen ja poikasten elinikään vaikuttava pitoisuus.

Mäti-poikastestissä poikettiin standardista siinä, että laimennosvetenä käytettiin käsittelemätöntä Päijänne-tunnelin vettä. Yksi näyte (Wisaforestin ECF-Pilot)

testattiin käyttämällä laimennosvetenä sekä standardin mukaista laimennosvettä että Päijänne-tunnelin vettä. Tulokset eivät poikenneet toisistaan.

3 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

3.1 Kemiaallinen karakterisointi

Kemiaallisen karakterisoinnin tulokset on esitetty taulukoissa 3-8 sekä kuvissa 1-5 Tilastolliset tunnusluvut pitoisuuksille sekä muuttujien väliset korrelaatiot on esitetty liitteissä 2-3).

Taulukko 3. Jätevesinäytteiden AOX, COD_{Cr}, TOC, BOD₇, kiintoaine, kuiva-aine, hehkutusjännös, väri (a₄₆₅), kokonaistyyppi ja kokonaisfosfori. Muut ilmoitettu pitoisuuksina mg/l paitsi väri absorbanssina/cm.

	AOX	COD _{Cr}	TOC	BOD ₇	kiinto- aine	kuiva- aine	hehk. jäännös	väri	tot. N	tot. P
<u>Wisaforest Oy</u>										
1. ECF-k-Pilot	22,1	971	379	55	37,6	3733	2881	42,2	2,0	0,96
2. TCF-k-Pilot	0,59	536	219	61	49,0	2932	2358	11,2	3,8	0,33
3. KONV-m-v	95,29	1945	748	396	60,7	3905	2426	56,8	2,6	0,94
4. Purku (30.4.)	10,37	464	145	9,5	66,2	1082	745	36,2	3,0	0,29
5. Purku (13.7.)	14,35	343	102	4,0	67,8	1114	866	20,4	2,5	1,12
6. Purku (6.8.)	14,92	305	88	8,5	66,6	823	554	17,0	2,8	0,84
7. Purku (16.8.)	7,09	209	69	8,2	42,3	888	678	13,3	2,5	0,52
8. ECF-k-V (22.5.)	51,54	1715	248	362	87,4	3315	1982	18,5	3,4	1,83
9. ECF-k-V (13.7.)	40,61	1219	416	321	125	1750	874	13,5	2,3	0,50
10. ECF-m-V	37,18	1294	485	266	93,7	2196	1071	31,0	2,0	0,69
11. TCFz-k-V	0,12	1849	714	900	220	3865	2435	5,1	8,0	2,52
12. TCFz-m-V	0,07	1253	380	377	235	3373	2374	6,2	7,9	3,13
<u>Enocell Oy</u>										
13. TCFp-T	0,13	818	253	319	76,5	1657	1119	12,4	9,7	0,68
14. TCFp-AS	0,30	171	64	4,5	12,2	992	748	8,3	5,7	0,12
15. TCFp-TU	1,27	223	82	2,1	55,2	1380	1147	15,2	4,8	0,15
16. ECF-T	8,86	965	291	298	82,5	2469	1831	27,4	4,2	0,71
17. ECF-AS	2,98	298	106	4,3	90,8	1997	1658	16,9	1,5	0,15
18. ECF-U	2,27	252	88	3,4	115	1725	1462	15,1	1,8	0,10

Taulukko 4. Jätevesinäytteiden AOX, COD_{Cr}, TOC, BOD₇, kiintoaine, kuiva-aine, hehkutusjännös, kokonaistyyppi ja kokonaisfosfori kuormitusarvoina (kg/t) laskettuna tuotanto- ja vedenkäyttö-tietojen perusteella.

	AOX	COD _{Cr}	TOC	BOD ₇	kiinto- aine	kuiva- aine	hehk. jäännös	tot. N	tot. P
<u>Wisaforest Oy</u>									
1. ECF-k-Pilot	0,553	24,3	9,5	1,38	0,94	93,3	72,0	0,050	0,024
2. TCF-k-Pilot	0,009	8,6	3,5	0,98	0,78	46,9	37,7	0,061	0,005
3. KONV-m-V	1,906	38,9	15,0	7,92	1,21	78,1	48,5	0,052	0,019
4. Purku (30.4.)	0,809	36,2	11,3	0,74	5,16	84,4	58,1	0,234	0,023
5. Purku (13.7.)	0,918	22,0	6,5	0,26	4,34	71,3	55,4	0,160	0,072
6. Purku (6.8.)	1,209	24,7	7,1	0,69	5,39	66,7	44,9	0,227	0,068
7. Purku (16.8.)	0,503	14,8	4,9	0,58	3,00	63,0	48,1	0,178	0,037
8. ECF-k-V (22.5.)	1,340	44,6	6,4	9,41	2,27	86,2	51,5	0,088	0,048
9. ECF-k-V (13.7.)	1,137	34,1	11,6	8,99	3,49	49,0	24,5	0,064	0,014
10. ECF-m-V	0,818	28,5	10,7	5,85	2,06	48,3	23,6	0,044	0,015
11. TCFz-k-V	0,002	29,6	11,4	14,40	3,52	61,8	39,0	0,128	0,040
12. TCFz-m-V	0,001	23,8	7,2	7,16	4,47	64,1	45,1	0,150	0,059
<u>Enocell Oy</u>									
13. TCFp-T	0,008	49,9	15,4	19,46	4,67	101,1	68,3	0,592	0,041
14. TCFp-AS	0,017	9,7	3,6	0,26	0,70	56,5	42,6	0,325	0,007
15. TCFp-TU	0,074	12,9	4,8	0,12	3,20	80,0	66,5	0,278	0,009
16. ECF-T	0,416	45,4	13,7	14,01	3,88	116,0	86,1	0,197	0,033
17. ECF-AS	0,134	13,4	4,8	0,19	4,09	89,9	74,6	0,068	0,007
18. ECF-U	0,104	11,6	4,0	0,16	5,29	79,4	67,3	0,083	0,005

Taulukko 5. Jätevesinäytteiden kokonaisfenolit (mmol/l), konjugoitujen fenolien osuus (%), rasvahappojen, hartsihappojen, sterolien, EDTA:n ja DTPA:n pitoisuudet (mg/l) sekä dikloorime-taanuuutteen määrä (mg/l) (na = ei analysoitu).

	Fenolit	Konjug. fenolit	Rasvah.	Hartsih.	DKM-uute	Sterolit	EDTA	DTPA
<u>Wisaforest Oy</u>								
1. ECF-k-Pilot	0,23	10	4,3	0,5	33	na	5,5	<0,005
2. TCF-k-Pilot	0,14	13	0,3	0,1	13	na	10,7	<0,005
3. KONV-m-V	1,28	8	1,3	1,4	55	0,04	<0,005	<0,005
4. Purku (30.4.)	0,24	11	1,3	2,4	23	0,22	<0,005	<0,005
5. Purku (13.7.)	0,28	11	0,7	0,1	18	0,4	na	na
6. Purku (6.8.)	0,31	11	0,7	0,2	9	0,02	<0,005	<0,005
7. Purku (16.8.)	0,16	11	0,1	0,1	15	0	1,4	<0,005
8. ECF-k-V (22.5.)	0,75	6	10,1	0,8	58	0,3	<0,005	<0,005
9. ECF-k-V (13.7.)	0,95	4	13,2	0,5	62	0,61	<0,005	<0,005
10. ECF-m-V	1,01	9	1,8	0,4	30	0,02	<0,005	<0,005
11. TCFz-k-V	0,42	11	6,5	0,1	24	0,68	10,5	<0,005
12. TCFz-m-V	0,40	12	1,2	0,2	18	0,03	43,3	<0,005
<u>Enocell Oy</u>								
13. TCFp-T	0,08	21	7,8	5,5	63	3,42	163,7	21,6
14. TCFp-AS	0,01	49	0,2	0	16	0	127,2	23,2
15. TCFp-TU	0,06	17	0,4	0	23	0,21	43,2	1,5
16. ECF-T	0,29	11	5,3	3,4	66	1,06	<0,005	<0,005
17. ECF-AS	0,10	14	0,2	0	23	0,05	0,1	<0,005
18. ECF-U	0,08	15	0,2	0	15	0	15,5	<0,05

Taulukko 6. Jätevesinäytteiden kokonaisfenolien (mol/t), konjukoitujen fenolien (mol/t), rasvahappojen (kg/t), hartsihappojen (kg/t), sterolien (kg/t) sekä dikloorimetaaniuutteen (kg/t) kuormitusarvot laskettuna tuotanto- ja vedenkäyttötietojen avulla (na = ei analysoitu).

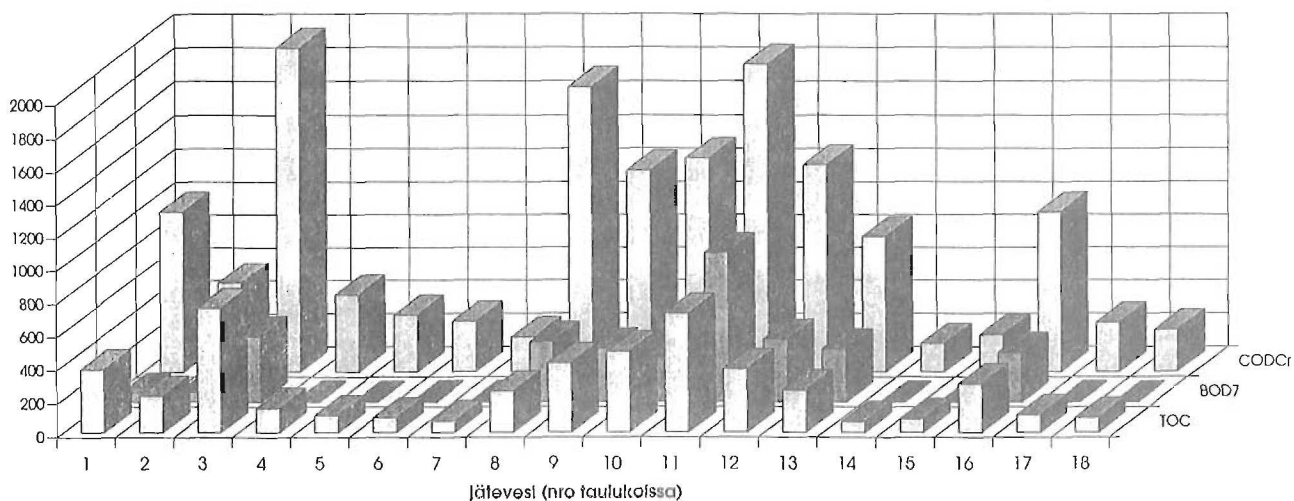
	Fenolit	Konj. fenolit	Rasvah.	Hartsih.	DKM-uute	Sterolit yht.
<u>Wisaforest Oy</u>						
1. ECF-k-Pilot	0,006	0,001	0,108	0,013	0,83	na
2. TCF-k-Pilot	0,002	0,000	0,005	0,002	0,21	na
3. KONV-m-V	0,026	0,002	0,026	0,028	1,10	0,001
4. Purku (30.4.)	0,019	0,002	0,101	0,187	1,79	0,017
5. Purku (13.7.)	0,018	0,002	0,045	0,006	1,15	0,026
6. Purku (6.8.)	0,025	0,003	0,057	0,016	0,73	0,002
7. Purku (16.8.)	0,011	0,001	0,007	0,007	1,07	0,001
8. ECF-k-V (22.5.)	0,020	0,001	0,263	0,021	1,51	0,008
9. ECF-k-V (13.7.)	0,027	0,001	0,370	0,014	1,74	0,017
10. ECF-m-V	0,022	0,002	0,040	0,009	0,66	0,000
11. TCFz-k-V	0,007	0,001	0,104	0,002	0,38	0,011
12. TCFz-m-V	0,008	0,001	0,023	0,004	0,34	0,001
<u>Enocell Oy</u>						
13. TCFp-T	0,005	0,001	0,476	0,336	3,84	0,209
14. TCFp-AS	0,001	0,000	0,011	<0,005	0,91	<0,001
15. TCFp-TU	0,003	0,001	0,023	<0,005	1,33	0,012
16. ECF-T	0,014	0,001	0,249	0,160	3,10	0,050
17. ECF-AS	0,005	0,001	0,009	<0,005	1,04	0,002
18. ECF-U	0,004	0,001	0,009	<0,005	0,69	<0,001

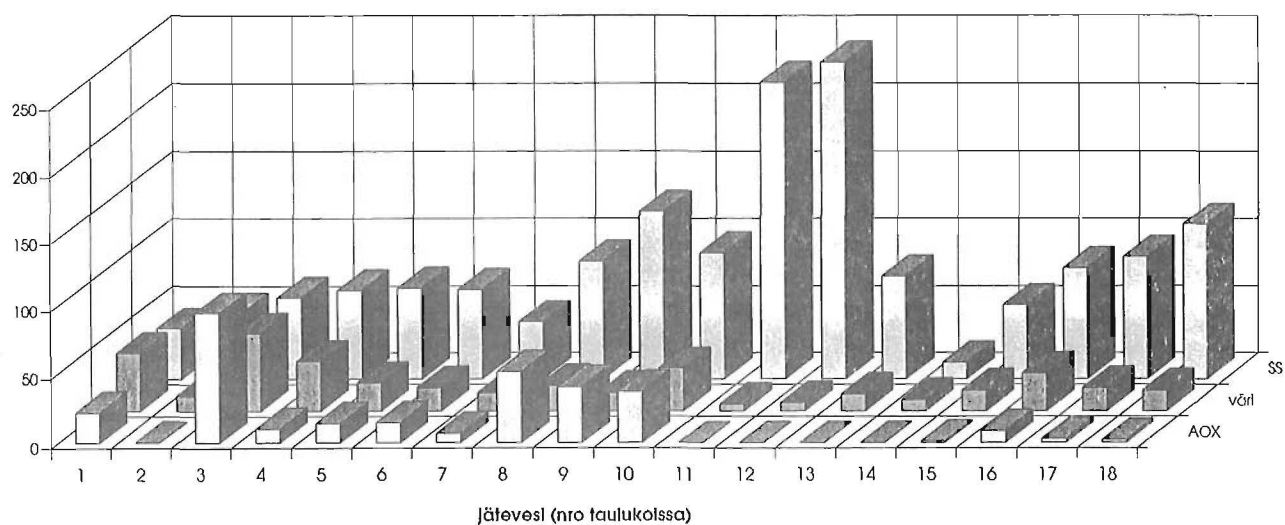
Taulukko 7. Prosentuaalinen, kumulatiivinen molekyylipainojakauma määritettynä UV-absorbaanssina (280 nm) ja kokonaisabsorbaanssi.

	MW>10000	MW>5000	MW>3000	MW>1500	MW>1000	MW<1000	A _{280 nm}
<u>Wisaforest Oy</u>							
1. ECF-k-Pilot	11	22	33	50	64	36	9,0
2. TCF-k-Pilot	1	6	15	38	59	41	3,0
3. KONV-m-V	9	25	39	59	72	28	17,3
4. Purku (30.4.)	5	14	25	47	63	37	4,7
5. Purku (13.7.)	0	1	5	19	38	62	5,9
6. Purku (6.8.)	0	2	8	26	46	54	7,2
7. Purku (16.8.)	0	2	7	25	46	54	3,6
8. ECF-k-V (22.5.)	14	23	31	45	56	44	9,1
9. ECF-k-V (13.7.)	8	17	24	37	48	52	9,1
10. ECF-m-V	4	15	26	56	60	40	15,5
11. TCFz-k-V	2	9	19	38	54	46	5,2
12. TCFz-m-V	0	4	11	31	50	50	6,8
<u>Enocell Oy</u>							
13. TCFp-T	2	6	12	30	48	52	1,9
14. TCFp-AS	3	11	22	45	65	35	1,4
15. TCFp-TU	1	9	20	44	65	35	2,2
16. ECF-T	1	5	11	28	46	54	4,9
17. ECF-AS	0	3	10	31	53	47	2,9
18. ECF-U	1	7	16	39	60	40	2,5

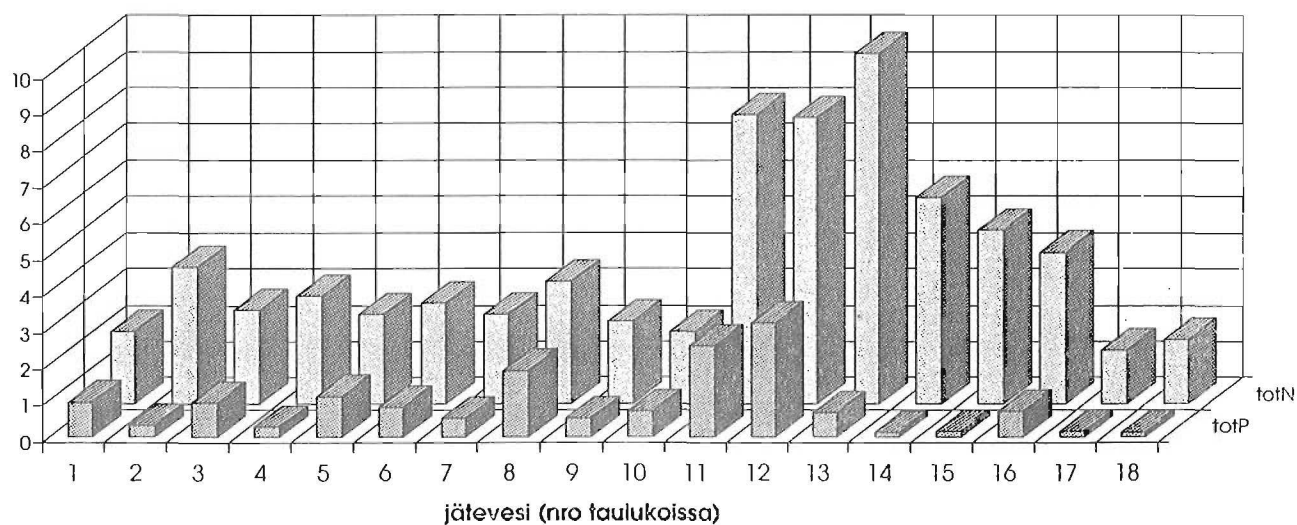
Taulukko 8. Jätevesistä analysoitujen sterolien pitoisuudet (mg/l) (na = ei analysoitu, nd = ei havaittu).

	kampesteroli	stigmasteroli	β -sitosteroli	β -sitostanoli	betulinoli	sterolit yht.
<u>Wisaforest Oy</u>						
1. ECF-k-Pilot	na	na	na	na	na	na
2. TCF-k-Pilot	na	na	na	na	na	na
3. KONV-m-V	nd	0,04	nd	nd	nd	0,04
4. Purku (30.4.)	nd	0,04	0,10	0,04	0,04	0,22
5. Purku (13.7.)	nd	0,17	0,15	0,06	0,02	0,40
6. Purku (6.8.)	nd	0,02	nd	nd	nd	0,02
7. Purku (16.8.)	nd	nd	nd	nd	nd	0
8. ECF-k-V (22.5.)	nd	nd	0,15	0,15	nd	0,30
9. ECF-k-V (13.7.)	nd	0,08	0,18	0,13	0,22	0,61
10. ECF-m-V	nd	0,02	nd	nd	nd	0,02
11. TCFz-k-V	nd	0,06	0,19	nd	0,43	0,68
12. TCFz-m-V	nd	nd	0,03	nd	nd	0,03
<u>Enocell Oy</u>						
13. TCFp-T	0,19	0,12	1,5	0,44	1,17	3,42
14. TCFp-AS	nd	nd	nd	nd	nd	0
15. TCFp-TU	0,09	nd	0,04	nd	0,08	0,21
16. ECF-T	0,1	0,08	0,42	nd	0,46	1,06
17. ECF-AS	nd	nd	nd	nd	0,05	0,05
18. ECF-U	nd	nd	nd	nd	nd	0

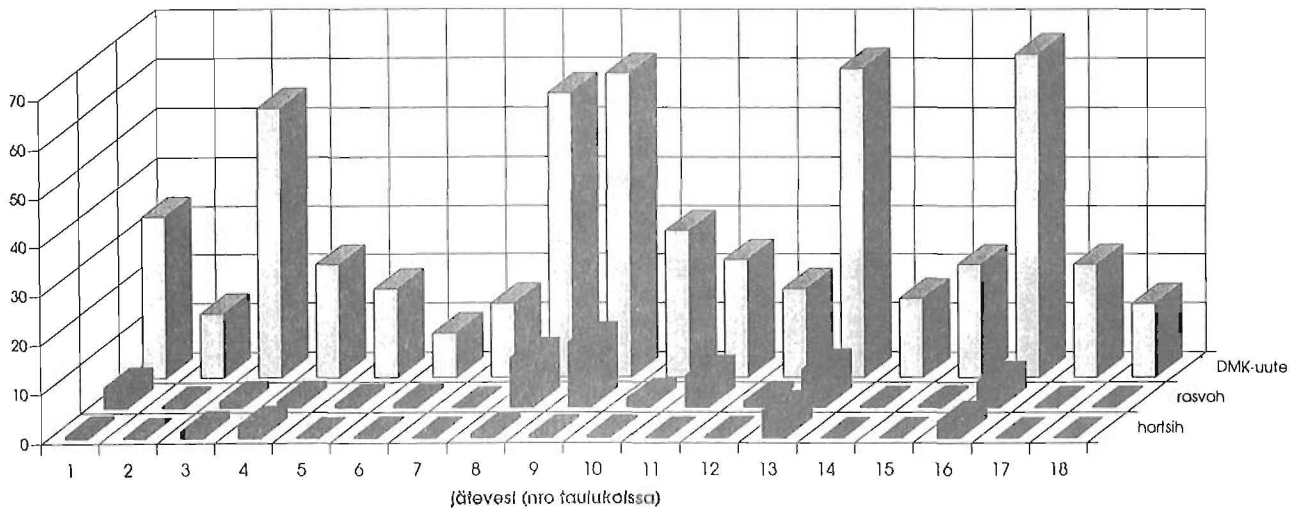
Kuva 1. Jätevesinäytteiden BOD₇, COD_{Cr} ja TOC- pitoisuudet (mg l⁻¹).



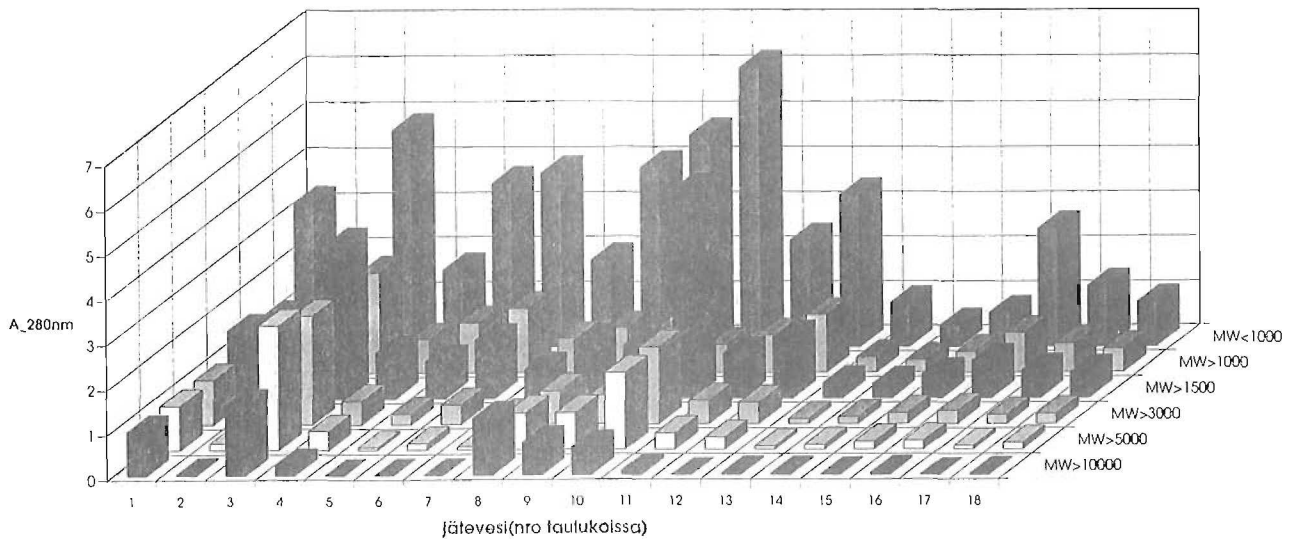
Kuva 2. Jätevesinäytteiden AOX- (mg l^{-1}) ja kiintoainepitoisuudet (mg l^{-1}) sekä väri (ISO, A₄₆₅).



Kuva 3. Jätevesinäytteiden kokonaistyppi- ja kokonaisfosforipitoisuudet (mg l^{-1}).



Kuva 4. Jätevesinäytteiden hartsi- ja rasvahapot sekä DKM-uute (mg l⁻¹).



Kuva 5. Molekyylipainojakauman ja kokonaisabsorbanssin perusteella arvioitu orgaanisen aineen määrä eri kokoluokissa. Absorptio (A_{280 nm}) eri molekyylipainoryhmissä (laskettu kokonaisabsorbanssista).

Orgaaniset yhdisteet ja ravinteet

Tutkituissa jätevesiparametreissa oli tehtaiden ja samankin tehtaan eri ajojen välistä vaihtelua, joka peitti valkaisu-prosessien luonteenomaisia piirteitä. Aineisto oli muutenkin melko heterogeeninen ja jätevesien kemiallisista ominaisuuksista tehtävät johtopäätökset siten luonteeltaan alustavia.

Liuennta orgaanista ainetta kuvaavat laatumuuttujat eivät näytä selkeää eroa ECF- ja TCF-valkaisujen välille. Väri oli TCF-valkaisun jätevesissä ECF- jätevesiä vähäisempi. Jätevedenpuhdistamo ei vähennä väriä mutta kylläkin orgaanisia aineita. TCF-valkaisun jätevesien typpipitoisuus oli selkeästi korkeampi kuin muilla valkaisutavoilla. Fosforipitoisuudessa oli vastaavaa ero Wisaforestin jätevesissä, mutta Enocellin jätevesissä ero oli pienempi. AOX-määrä riippuu täysin valkaisukemikaaleista. Enocellin ECF-jätevesissä AOX:n määrä oli matalampi kuin Wisaforestin vastaavassa.

Fenoleita, UV-absorboivia aineita ja DKM-uuttuvia aineita oli TCF-jätevesissä selvästi vähemmän kuin ECF-jätevesissä ja konventionaalisen valkaisun jätevesissä. Tehtaat eroavat näiden parametrien osalta suuresti, mutta eri valkaisujen suhteet ovat samat. Hartsihappopitoisuudet Enocellin valkaisuvesissä olivat selvästi korkeammat kuin Wisaforestin valkaisuvesissä. Steroleissa ei valkaisujen luonteenomaisista eroa selvästi näy, mutta tehtaiden välinen ero on selvä. Puhdistamot vähentävät tehokkaasti kaikkia näitä yhdisteitä.

Kompleksinmuodostajat

Huomattavia pitoisuuksia löytyi vain TCF-valkaisuvesistä (Taulukko 5). Wisaforest Oy:n tehtaalla TCF-valkaisun aikana kompleksinmuodostajia on pieniä määriä myös puhdistetussa jätevedessä. Havaittavia pitoisuuksia esiintyy myös puristetussa sekalietteessä. Kun tiedetään, että TCF-vedet laimenevat 5-10 kertaisesti aktiivilietelaitokselle jouduttuaan, niin näyttää puhdistetun veden pitoisuuksien perusteella siltä, että puhdistamo poistaa merkittävästi ainakin näytejakson aikana käytettyä kompleksinmuodostajaa.

Enocell Oy:n tehtaalla TCF-ajon aikaiset jäteveden EDTA-pitoisuudet ovat varsin korkeat. Vedestä löytyy myös DTPA:ta. Löydös on sikäli yllättävä, että tehtaan ilmoituksen mukaan DTPA:ta ei ole käytetty. Osaselitys asialle saattaa olla se, että aine on mahdollisesti ollut epäpuhtautena EDTA:n joukossa.

Nyt saatujen tulosten ja Enocellin puhdistamon pitkähkön viiveen perusteella näyttää siltä, että näytepäivinä vesistöön joutuvat kompleksinmuodostajat ovat peräisin joko edeltävästä ajovaiheesta (näyte 16.12.1993) tai edustavat TCF-ajoon kuuluvaa normaalia tilannetta (näyte 31.8.1993). Laitos näyttäisi pitoisuuksien (tasaus/jälkiselkeytyks) perusteella poistavan kompleksinmuodostajia huonosti jos ollenkaan.

Metallit

Tulokset on ilmoitettu taulukossa 9 jaoteltuna erilaisiin jätevesityyppeihin. Taulukossa on ilmoitettu myös 15 laajalta valuma-alueelta 1990-1991 samalla menetelmällä

mitatut keskipitoisuudet (Edén ja Björklund 1993). Eri metallien keskipitoisuudet koko aineistossa noudattivat järjestystä ja pitoisuustasoa:

Na	>100 mg l ⁻¹
Ca	>10 mg l ⁻¹
K, Mg, Si, Fe	1-10 mg l ⁻¹
Al, Mn	n. 1 mg l ⁻¹
Zn, Sr, Ba, Ti	100-200 µg l ⁻¹
Rb, Ni, Cr, Cu, V	10-20 µg l ⁻¹
Pb, As, Co, Mo, Cd, U	1-5 µg l ⁻¹

Useiden metallien, erityisesti Fe, Cr, Ni ja Mo, pitoisuudet olivat huomattavan korkeita Wisaforestin pilot-puhdistetussa ECF-näytteessä (taulukko 9). Korkeat pitoisuudet johtunevat happamen jäteveden seisottamisesta pilot-laitteistossa.

Useiden metallien pitoisuudet Wisaforestin raakavedessä ovat huomattavasti korkeampia kuin keskimäärin Suomen sisävesissä, erityisesti Fe, Mn, Al ja V (taulukko 9). Tämä johtunee siitä, että vesivarastona toimiva Luodonjärvi saa runsaasti vesiä happamilta Litorinasavialueilta. Alueilta purkautuvat vedet sisältävät runsaasti useita metalleja (esim. Verta 1984). Enocellin raakavedestä ei ole näytettä, mutta sen voitaneen olettaa olevan lähellä Suomen muita vesistöjä. Useimpien metallien pitoisuudet nousevat jätevesissä noin kertaluokkaa korkeammiksi kuin raakavedessä.

Wisaforestin ja Enocellin jätevesien metallipitoisuuksissa oli joitakin eroja, jotka ovat osin selitettävissä raakaveden eroista, mutta yleensä erot laitosten välillä olivat pieniä. Samoin erot eri prosessijätevesien ja puhdistettujen jätevesien välillä olivat pienet (taulukko 9). Tilastollista testausta ei tehty, koska näyteiden määrät kutakin laitosta ja prosessia kohti olivat pienet.

Yleensä metallit eivät esiintyneet jätevesissä pitoisuuksina, joilla voidaan epäillä toksisia vaikutuksia eliöstöön (esim. Lithner 1989, Nikunen ym. 1990). Poikkeuksen muodostivat Al ja Zn, joilla kirjallisuuden mukaan voi olla toksisia vaikutuksia mitattuissa pitoisuuksissa testiolosuhteissa. Useat tekijät voivat vaikuttaa metallien toksisuuteen kontrolloimalla niiden esiintymismuotoja ja täten vaikuttavat metallien biosaatavuuteen vesieliöille. Epäorgaanisten kompleksien lisäksi erityisesti liuennut ja kiintoaineessa oleva orgaaninen aines on ko. jätevesissä tärkeä. Orgaanisen aineksen läsnäollessa metallien myrkyllisyys testieliöille alenee, ilmeisesti juuri kompleksoitumisesta johtuen (esim. Hutchinson ja Sprague 1987, Spry ja Wiener 1991, Wesh ym. 1992). Myös kompleksinmuodostajien (EDTA, DTPA) läsnäolo joissakin jätevesijäkeissä vaikuttaa metallien esiintymismuotoihin ja vähentää niiden toksisuutta.

Metallien toksisten vaikutusten puuttumiseen näissä jätevesissä viittaa siten useat seikat. Orgaanisen aineksen määrä jätevesissä oli suuri (taulukko 3), jolloin suurin osa metalleista on sitoutuneena siihen. Aktiivilietelaitoksen jälkeen samoin kuin vesistöön menevien jätevesien metallipitoisuudet olivat samaa luokkaa kuin valkaisu-jätevesien. Tästä huolimatta puhdistetuilla jätevesillä ei havaittu käytännöllisesti lainkaan toksisia ominaisuuksia. Metallien pitoisuudet eivät korreloineet yleensä lainkaan toksisuusindeksin kanssa mangaania lukuunottamatta.

Taulukko 9. Jätevesinäytteiden sekä Wisaforestin raakaveden metallipitoisuudet jätevesityypeittäin verrattuna luonnonvesien metallipitoisuuksiin.

	Suomi ¹⁾	Raakav. WF	KONV	ECF	TCF	PILOT	AS,U
Na (mg l ⁻¹)	3,6	3,3	680	460	550	760	330
Ca (mg l ⁻¹)	4,6	4,5	32	62	75	43	80
K (mg l ⁻¹)	1,4	2,0	10	6,7	2,9	3,9	11
Mg (mg l ⁻¹)	1,8	1,7	5,5	6,7	20	10	5,4
Si (mg l ⁻¹)	-	4,6	8,7	4,8	6,6	3,4	3,5
Fe (mg l ⁻¹)	0,25 (0,27) ²⁾	2,50	2,25	1,29	1,41	2,46 (20,3) ³⁾	1,85
Mn (mg l ⁻¹)	0,041 (0,041) ²⁾	0,17	1,72	1,25	1,41	1,21	0,47
Al (mg l ⁻¹)	0,077 (0,080) ²⁾	0,74	1,06	0,89	0,98	0,71	0,99
Zn (µg l ⁻¹)	7,6 (5,6) ²⁾	12,2	220	240	380	470	140
Sr (µg l ⁻¹)	23	36	150	270	280	260	230
Ba (µg l ⁻¹)	8,6	13	180	240	350	160	130
Ti (µg l ⁻¹)	-	26	96	89	160	120	100
Ni (µg l ⁻¹)	2,1 (0,40) ²⁾	3,9	23	15	16	31 (100) ³⁾	8,6
Cu (µg l ⁻¹)	3,4 (0,38) ²⁾	3,1	21	16	16	30	9,8
Cr (µg l ⁻¹)	0,62	1,5	26	13	16	16 (125) ³⁾	7,7
Rb (µg l ⁻¹)	-	4,0	43	20	7,6	13	40
V (µg l ⁻¹)	0,35	2,6	30	10	4,9	4,7	15
Pb (µg l ⁻¹)	0,29 (0,13) ²⁾	0,43	2,4	5,0	6,9	7,2	4,9
As (µg l ⁻¹)	0,37	0,84	4,1	2,8	1,3	4,0	2,2
Mo (µg l ⁻¹)	-	0,57	3,1	1,3	1,2	0,3 (14) ³⁾	0,73
Co (µg l ⁻¹)	0,35	1,8	1,9	1,3	1,2	6,8	1,6
Cd (µg l ⁻¹)	- (0,03) ²⁾	0,00	1,7	1,6	1,5	0,83	1,6
U (µg l ⁻¹)	0,07	0,13	1,7	0,39	0,71	0,35	1,1

1) Eden ja Björklund 1993 (isot vesistöt)

2) Verta ym. 1990 (pienet metsäjärvet)

3) Poikkeavat metallipitoisuudet eivät ole mukana keskiarvossa

3.2 Biologinen karakterisointi

Levä- ja bakteeritestit

Jätevesien myrkyllisyys viherlevälle on esitetty kootusti taulukossa 10 ja myrkyllisyys bakteeritesteissä taulukossa 11.

Wisaforest Oy:n valkaisu-jätevesistä leville myrkyllisimmäksi osoittautuivat EC50-arvon perusteella ECF-koivu 22.5.93 (EC50 = 18 %) sekä konventionaalinen mänty (EC50 = 20 %). Vähiten myrkylliseksi valkaisu-jätevesistä osoittautui puolestaan TCFp-mänty (EC20 = 46 %). Pilot-aktiivilietelaitoksessa käsitelty TCF- ja ECF-ajojen jätevedet eivät olleet leville myrkyllisiä. Päinvastoin, kaikissa jätevesilaimennoksissa voitiin havaita leväkasvun kiihtymistä kontrollinäytteisiin verrattuna. Enocell Oy:n valkaisu-jätevesistä EC20- ja EC50-arvot saatiin laskettua vain TCF- ja ECF-ajon tasauksen jälkeiselle vedelle. ECF-ajon jätevesi oli näistä kahdesta leville myrkyllisempi EC50-arvon perusteella.

Taulukko 10. Jätevesien havaittu myrkyllisyys levätestissä EC20-, EC50- ja EC80-pitoisuuksina. (e.m. = ei myrkyllinen).

Jätevesi	pvm	EC20	EC50	EC80
<u>Wisaforest Oy</u>				
1. ECF-k-Pilot	2.6.	e.m.	e.m.	e.m.
2. TCF-k-Pilot	25.5.	e.m.	e.m.	e.m.
3. KONV-m-V	30.4.	16 %	20 %	28 %
4. Purku	30.4.	e.m.	e.m.	e.m.
5. Purku	13.7.	e.m.	e.m.	e.m.
6. Purku	6.8.	e.m.	e.m.	e.m.
7. Purku	16.8.	e.m.	e.m.	e.m.
8. ECF-k-V	22.5.	12 %	18 %	28 %
9. ECF-k-V	13.7.	28 %	30 %	35 %
10. ECF-m-V	6.8.	37 %	42 %	48 %
11. TCFz-k-V	2.6.	23 %	26 %	29 %
12. TCFz-m-V	16.8.	46 %	e.m.	e.m.
<u>Enocell Oy</u>				
13. TCFp-T	31.8.	23 %	42 %	e.m.
14. TCFp-AS	31.8.	e.m.	e.m.	e.m.
15. TCFp-TU	31.8.	e.m.	e.m.	e.m.
16. ECF-T	16.12.	27 %	32 %	e.m.
17. ECF-AS	16.12.	e.m.	e.m.	e.m.
18. ECF-U	16.12.	e.m.	e.m.	e.m.

Mitkään tutkituista jätevesien purkuvesistä eivät olleet myrkyllisiä valobakteeritestissä (taulukko 11). Wisaforest Oy:n pilotlaitteiston jätevesistä TCF ei ollut myrkyllistä ja ECF- jäteveden eri testikertojen annos-vastekuvaajilta voidaan arvioida EC50-pitoisuudeksi noin 60% ja EC20-pitoisuudeksi noin 30%. Enocell Oy:n TCF-jätevesistä ainoastaan tasauksen jälkeinen valkaisu-jätevesi antaa selvän vasteen. EC50 pitoisuudeksi voidaan arvioida n. 45% laimennos. ECF- valkaisu-jätevesistä tasauksen jälkeisen veden EC50 pitoisuudeksi voidaan arvioida n. 15% laimennos.

Pseudomonas putida- kasvunestymistestissä Wisaforest Oy:n purkuvedet mereen (Nordkap P50) eivät olleet kovin myrkyllisiä. Mikään tutkituista laimennoksista ei aiheuttanut 50% kasvunestymistä, joten EC50- pitoisuutta ei voi arvioida. Wisaforest Oy:n valkaisu-jätevesistä ainoastaan konventionaalisen prosessin vesi sekä ECF-jätevedet aiheuttivat yli 20% pitoisuuksissa havaittavaa solunjakautumisen estymistä. Kuitenkaan mikään tutkituista vesistä ei aiheuttanut väkevimmilläänkään 50% inhibitiota. TCF- valkaisu-jätevesillä oli selvästi kasvua kiihdyttäviä vaikutuksia. Pilotlaitteiston valkaisu-jätevesistä ainoastaan ECF- jätevesi aiheutti erittäin lievää inhibitiota vahvimmassa testatussa pitoisuudessa. TCF-jätevesi lisäsi bakteerin kasvua kontrolliin verrattuna. Enocell Oy:n TCF- tai ECF- valkaisu-jätevedet eivät aiheuttaneet merkittävää kasvunestymistä kontrolliin verrattuna. Noin 10% jätevesipitoisuus sai aikaan suurimman kasvun stimulaation.

Taulukko 11. Tutkittujen jätevesien myrkyllisyys valobakteeritestissä ja *P. putida*-testissä EC50- ja EC20- pitoisuuksina. (e.m. = ei myrkyllinen).

Jätevesi	pvm.	Valobakteeritesti		P. putida-testi
		EC50	EC20	EC20
<u>Wisaforest Oy</u>				
1. ECF-k-Pilot	2.6.	60%	30%	e.m.
2. TCF-k-Pilot	25.5.	e.m.		e.m.
3. KONV-m-V	30.4.	15%	5%	50%
4. Purku	30.4.	e.m.		50%
5. Purku	13.7.	e.m.		e.m.
6. Purku	6.8.	e.m.		e.m.
7. Purku	16.8.	e.m.		e.m.
8. ECF-k-V	22.5.	2%	0,5%	40%
9. ECF-k-V	13.7.	6%	1%	e.m.
10. ECF-m-V	6.8.	7%	2%	e.m.
11. TCFz-k-V	2.6.	12%	5%	e.m.
12. TCFz-m-V	16.8.	5%	2%	e.m.
<u>Enocell Oy</u>				
13. TCFp-T	31.8.	45%	7%	e.m.
14. TCFp-AS	31.8.	e.m.		e.m.
15. TCFp-TU	31.8.	e.m.		e.m.
16. ECF-T	16.12.	15%	3%	e.m.
17. ECF-AS	16.12.	e.m.		e.m.
18. ECF-U	16.12.	e.m.		e.m.

Valkaisujätevesistä ECF- jätevedet (EC50 = 18-30%) ja konventionaalinen jätevesi (EC50 = 20%) olivat miltei yhtä myrkyllisiä kuin TCF- koivujätevesi (EC50 = 26%), mitä voi pitää yllättävänä. Sen sijaan TCF-mänty valkaisujätevesi oli selvästi haitattomampi.

Valobakteeritestin tulosten mukaan Wisaforest Oy:n valkaisujätevesistä haitallisimpia olivat ECF-koivunäytteet sekä myös ECF- mänty ja TCF-mänty miltei yhtä haitallisia. Konventionaalinen kloorivalkaisujätevesi ja TCF- koivujätevesi olivat muita haitattomampia ja mitkään purkuvesistä tai pilotlaitteiston jätevesistä eivät olleet haitallisia.

Ilmeisesti ECF- ja TCF- prosesseissa syntyvät haitta-aineet, jotka antavat vasteen valobakteeritestissä, ovat hyvin lyhytikäisiä ja hajoavat jätevedenpuhdistusprosessissa. Etenkin ECF-koivunäytteissä oli runsaasti rasvahappoja mm. palmitiinia, steariinia ja linolia, jotka saattavat selittää näiden myrkyllisyyttä. Toisaalta TCF-mäntynäytteessä ei näitä rasvahappoja esiinny, vaikka näyte on valobakteeritestissä miltei yhtä myrkyllinen kuin ECF- koivunäytteet.

Enocell Oy:n valkaisujätevesistä ainoastaan tasauksen jälkeinen ECF- näyte oli valobakteeritestissä selvästi haitallinen, joskin Wisaforest Oy:n ECF- näytteitä haitattomampi.

Pseudomonas putida- testissä jäteveden sisältämät ravinteet aiheuttavat yleensä selvää kasvun kiihtymistä tietyssä optimipitoisuudessa. Tällöin lievät haittavaikutukset saattavat peittyä tämän stimulaation alle. Jäteveden vaikutukset ovat siis yleensä kaksisuuntaiset: stimuloivat ja inhiboivat. Siksi suhteellisen heikotkin kasvunestymisestä indikoivat vaikutukset kannattaa rekisteröidä. Esim. nyt tutkituista jätevesistä minkään jäteveden mikään tutkittu pitoisuus ei aiheuttanut kasvun jäämistä puoleen kontrollista (EC50- pitoisuus).

Wisaforest Oy:n valkaisu-jätevesistä molemmat TCF- jätevedet aiheuttivat selvää kasvun stimulaatiota, joka on odotettavissa haitattoman jäteveden tietyissä pitoisuuksissa jäteveden sisältämien ravinteiden ansiosta. Lievää mutta selvästi havaittavaa kasvunestymistä aiheuttivat ainoastaan EFC-koivujätevesi (22.5.) sekä konventionaalisen valkaisun jätevesi.

Jätevedenpuhdistamo ei näyttänyt poistavan tätä lievää konventionaalisen prosessin jäteveden myrkyllisyyttä ja vähentävän vain vähän ECF-vesien lievää myrkyllisyyttä. Kuitenkaan muista samanaikaisesti puhdistamolle tulevista jätevesistä johtuen puhdistamon tehon tarkastelua ei voi juurikaan tehdä.

Pilotjätevesistä TCF aikaansai suuremman *P. putidan* kasvun kuin ECF- jätevesi. Vahvimalla testatulla ECF- veden pitoisuudella (50%) saattoi olla jo kasvua estäviä vaikutuksia.

Enocell Oy:n jätevedet eivät aiheuttaneet tutkituissa pitoisuuksissa selvää kasvunestymistä vaan ainoastaan stimulaatiota verrattuna kontrolliin.

Perinteisesti valkaisu-jätevesien haitallisimmiksi aineiksi on luokiteltu kloorivalkaisussa syntyvät organoklooriyhdisteet. Mutta koska myös TCF prosessin käsittelemättömät jätevedet on havaittu haitallisiksi biologisissa testeissä sisältää valkaisu-jätevesi myös muita haitallisia aineita. Monet näistä haitta-aineista voivat olla prosessissa käytetyn puun luonnollisia ainesosia (Axegård ym. 1993) ja ne todennäköisesti huolimatta myrkyllisyydestä näissä mikrobitesteissä hajoavat biologisesti hyvin toimivassa aktiivilietepuhdistamossa. Suuri osa TCF-prosessin haitta-aineista on tuntemattomia mahdollisesti lyhytikäisiä radikaaleja.

Hartsihapoista mm. palustriini ja levopimaari ovat melko labiileja ja isomerisoituvat helposti abietiiniksi (Zender ym. 1993). Tämä ilmiö saattaa selittää abietiinin määrän lisääntymisen konventionaalisen valkaisu-jäteveden puhdistetussa jätevedessä, vaikkaan ilmiö ei selitä hartsihappojen kokonaismäärän kasvua. Mutta näihinkin pitoisuuksiin vaikuttavat muut puhdistamolle tulevat jätevesijakeet (paperijätevedet, kuorimojätevedet).

Vesikirpputestit

Tulokset on esitetty taulukossa 12, johon on koottu sekä vesikirpputestien että mätipoikastestien tulokset. Tulosten mukaan Enocell Oy:n näytteet olivat vesikirpuille myrkyttömiä. Wisaforest Oy:n näytteistä vesikirpuille haitallisimpia olivat konventionaalisesti valkaistu mäntynäyte ja ECF valkaistut koivunäytteet (neutraloituja), kaikki lähes samoissa pitoisuuksissa (n. 40 %). Pakastamattoman konventionaalisen näytteen 24h EC50-arvo oli 48 % ja pakastetun 42 %. Neutraloimaton TCF valkaistu koivunäyte oli yhtä haitallista, mutta neutraloitu näyte oli täysin haitaton.

Samoin TCF valkaistu mäntynäyte oli neutraloimattomana haitallista vesikirpuille, vaikkakin puolet haitattomampaa kuin TCF valkaistu koivunäyte (61 % ja 35 %), mutta neutraloituna haitatonta. Purkuvesinäyte 30.4.93 oli myöskin jonkin verran haitallista neutraloimattomana, mutta haitatonta neutraloituna. Kaikki muut näytteet olivat haitattomia.

Taulukko 12. Vesikirpputestin 24-h EC50-arvot ja mäti-poikastestissä pienimmät kuoriutumiseen ja elinikään vaikuttavat pitoisuudet. + = kuoriutumisaika piteni, - = kuoriutumisaika lyheni, e.v. = ei vaikutuksia tai eroja kontrolliin.

Näyte	Vesikirpputesti		Mäti-poikastesti	
	Neutral.	Ei Neutral.	Kuoriut.	Elinikä
<u>Wisaforest Oy</u>				
1. ECF-k-Pilot	e.v.	e.v.	60 % +	50 %
2. TCF-k-Pilot	e.v.	e.v.	50 % +	50 %
3. KONV-m-V 30.4.	42 %		3,2 % +	6,8 %
4. Purku (30.4.)	e.v.	80 %	100 % +	e.v.
5. Purku (13.7.)	e.v.	e.v.	e.v.	25 %
6. Purku (6.8.)		e.v.	e.v.	e.v.
7. Purku (16.8.)		e.v.	e.v.	e.v.
8. ECF-k-V (22.5.)	40 %		25 % -	5 %
9. ECF-k-V (13.7.)	37 %		10 % -	10 %
10. ECF-m-V (6.8.)	e.v.		34 % -	25 %
11. TCFz-k-V (2.6.)	e.v.	35 %	10 % -	19 %
12. TCFz-m-V (16.8.)	e.v.	61 %	1 % -	12 %
<u>Enocell Oy</u>				
13. TCFp-T		e.v.	22 % -	5,4 %
14. TCFp-AS		e.v.	e.v.	e.v.
15. TCFp-TU		e.v.	e.v.	e.v.
16. ECF-T		e.v.	20 % -	17 %
17. ECF-AS		e.v.	e.v.	e.v.
18. ECF-U		e.v.	e.v.	e.v.

Mäti-poikastestit

Mäti-poikastestin tuloksissa ilmoitetut pitoisuudet ovat pienimpiä vaikuttavia pitoisuuksia. Wisaforest Oy:n pilot- ja konventionaaliset näytteet ovat pidentäneet kuoriutumisaikaa, kaikki muut näytteet ovat lyhentäneet sitä.

Enocell Oy:n näytteistä vain tasauksen jälkeisillä näytteillä oli vaikutuksia mädin kuoriutumisaikaan ja poikasten elinikään. Sekä TCF- että ECF-näytteet vaikuttivat mädin kuoriutumiseen lähes samoissa pitoisuuksissa (22 % ja 20 %). Poikasten elinikään vaikutti haitallisemmin TCF- (5,4 %) kuin ECF-näyte (17 %).

Wisaforest Oy:n näytteistä purku mereen-näytteet, 6.8. ja 16.8.93 olivat ainoat, joilla ei ollut vaikutuksia mädin kuoriutumiseen eikä poikasten elinikään. Muut näytteet vaikuttivat joko keskimääräiseen kuoriutumisaikaan tai poikasten elinikään tai molempiin. Haitallisimmin vaikuttavia näytteitä olivat konventionaalisesti ja TCF valkaistut mäntynäytteet, joilla pienimmät kuoriutumisaikaan vaikuttavat pitoisuudet olivat 3,2

% ja 1 % ja vastaavat keskimääräiseen elinikään vaikuttavat pitoisuudet 6,8 % ja 12 %. TCF ja ECF valkaistujen koivunäytteiden vaikutukset mädin kuoriutumiseen olivat lähes samat. Poikasten keskimääräiseen elinikään haitallisemmin vaikutti ECF valkaistu koivu (22.5.93). ECF-valkaistu mäntynäyte oli vähemmän haitallista kuin TCF valkaistu mäntynäyte ja myöskin vähemmän haitallista kuin ECF-valkaistu koivunäyte. Mereen purkautuvista näytteistä näyte 30.4.93 vaikutti hiukan mädin kuoriutumiseen, ja näyte 13.7.93 yhtä haitallisesti poikasten elinikään kuin ECF valkaistu mäntynäyte. Pilot aktiivilietelaitos oli vähentänyt selvästi näytteiden haitallisuutta. Vaikutukset näkyivät 50 %:ssa liuoksissa.

Testitulosten mukaan Wisaforest Oy:n näytteistä konventionaalisesti ja TCF valkaistut mäntynäytteet ovat olleet haitallisimpia, samoin ECF-käsiteltyt koivunäytteet. Kemiallisten analyysitulosten mukaan konventionaalisessa näytteessä ja samaan aikaan otetussa mereen purkautuvassa näytteessä on ollut runsaasti hartsihappoja, mereen purkautuvassa jopa puolet enemmän (1,4 ja 2,4 mg/l) kuin varsinaisessa valkaisuvesinäytteessä. Hartsihappojen tiedetään olevan vesieläimille haitallisia (kts. Lindström-Seppä 1990). Aineiden suuri määrä mereen purkautuvassa näytteessä saattaa olla eräs syy vesikirpputestissä ja mäti-poikastestissä saatuihin tuloksiin. Konventionaalisesti valkaistussa näytteessä oli myös eniten fenolisia yhdisteitä (1,28 mmol/l), joiden tiedetään olevan vesieläimille haitallisia (kts. Lindström-Seppä 1990).

Tulosten mukaan voidaan sanoa, että pilot-aktiivilietelaitos on selvästi vähentänyt näytteiden haitallisuutta, mutta ei poistanut sitä täysin.

Enocell Oy:n näytteistä sekä ECF- että TCF- ajojen tasauksen jälkeiset jätevedet olivat ainoat, joilla oli vaikutuksia. Näytteissä oli selvästi enemmän hartsihappoja kuin Wisaforest Oy:n näytteissä, samoin rasvahappojen pitoisuudet olivat suuret. Silti vaikutukset olivat vähäisemmät kuin Wisaforestin näytteillä. Fenolisia yhdisteitä näytteissä oli enimmillään samat määrät kuin Wisaforestin vesistöön purkautuvissa näytteissä.

Hartsihappojen, fenolisten yhdisteiden ja rasvahappojen lisäksi muutkin analysoidut kemialliset suureet antavat yhtä vaikeaselkoisen kuvan näytteiden haitallisuutta aiheuttavista tekijöistä. Myrkyllisyystestitulosten mukaan tutkimuksessa analysoidut aineet ja niiden yhteisvaikutukset näyttäisivät kuitenkin selvittävän ainakin osan näytteiden haitallisuudesta.

3.3 Kemiallisten ominaisuuksien yhteydet todettuihin vaikutuksiin

Toksisuusindeksin muodostaminen

Suoritetuista toksisuustesteistä neljä testiä; valobakteeritesti, seeprakalatestit ja leväkasvun inhibitiotesti antoivat mitattavia toksisuusarvoja suurelle osalle tutkituista jätevesistä. Sensijaan *P. putida*- ja *D. magna*- testeillä ei saatu tutkittavilla jätevesillä selvää vastetta. Eri jätevesien toksisuuden vertailemiseksi neljän herkimmän testin tulosten perusteella muodostettiin kullekin tutkitulle jätevedelle toksisuusindeksi (TI). Indeksillä muodostettiin siten, että jokaisen testin osalta jätevedet luokiteltiin eri toksisuusluokkiin. Toksisuusluokka 0 annettiin, kun testi ei ko. jätevedellä antanut lainkaan toksisuutta. Tämän jälkeen kunkin testin osalta saaduista toksisuusarvoista laskettiin kumulatiiviset frekvenssit, jonka perusteella kullekin jätevedelle annettiin toksisuusluokka 1-4 sen perusteella, mihin fraktiiliin se sijoittui frekvenssijakaumassa

(Taulukko 13, Kuva 6). Haitallisimpaan fraktiiliin sijoittuessaan jätevesi sai siten arvon 4. Seuraavaksi kaikkien neljän eri testin perusteella laskettiin kullekin jätevedelle toksisuusindeksi kaavalla:

$$TI = (VB_{II} + SK_{II} + SE_{II} + LE_{II}) / 16, \text{ jossa}$$

VB_{II} = valobakteeritestin toksisuusluokka

SK_{II} = seeprakalan mädin kuoriutumistestin toksisuusluokka

SE_{II} = seeprakalan poikasten eliniän toksisuusluokka

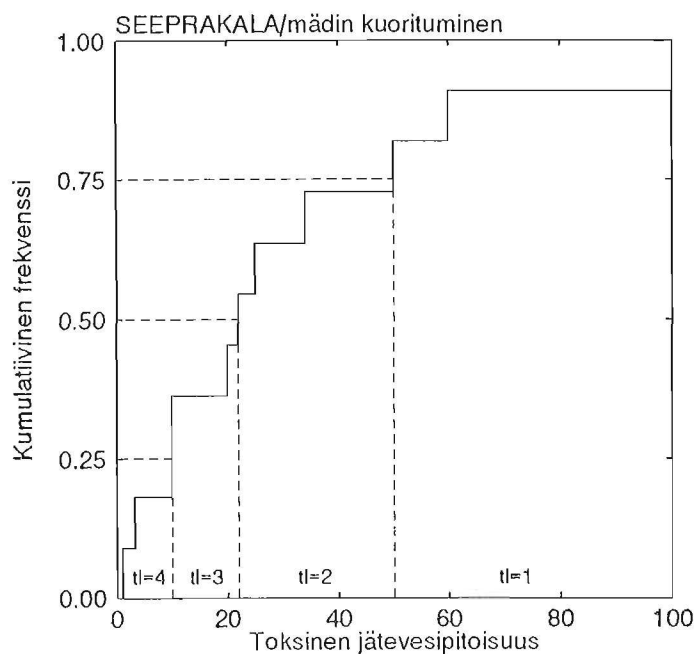
LE_{II} = levätestin toksisuusluokka.

Toksisuusindeksin lukuarvo sijoittuu siten välille 0,0-1,0 siten, että jätevesi, joka kaikilla testeillä mitattuna osoittautui ei toksiseksi sai arvon 0,0 ja jätevesi, joka kaikilla testeillä mitattuna olisi sijoittunut luokkaan 4 saisi arvoksi 1,0. Saadut toksisuusindeksi-arvot kullekin jätevedelle on esitetty taulukossa 13. Keskimääräisiksi indekseiksi eri tyyppisille jätevesille muodostui (suluissa vaihteluväli):

KONV	0,88	
ECF	0,67	(0,50-0,88)
TCF	0,63	(0,56-0,69)
PILOT	0,16	(0,13-0,19)
AS,U	0,02	(0,00-0,13)

Taulukko 13. Jätevesien toksisuuden jakaantuminen eri luokkiin ja luokkien perusteella laskettu toksisuusindeksi (TI).

Toksisuusluokka					
Näyte	VB _{II}	SK _{II}	SE _{II}	LE _{II}	TI
<u>Wisaforest Oy</u>					
1. ECF-k-Pilot	1	1	1	0	0,19
2. TCF-k-Pilot	0	1	1	0	0,13
3. KONV-m-V	2	4	4	4	0,88
4. Purku (30.4.)	0	1	0	0	0,06
5. Purku (13.7.)	0	0	2	0	0,13
6. Purku (6.8.)	0	0	0	0	0,00
7. Purku (16.8.)	0	0	0	0	0,00
8. ECF-k-V (22.5.)	4	2	4	4	0,88
9. ECF-k-V (13.7.)	3	3	3	3	0,75
10. ECF-m-V (6.8.)	3	2	2	1	0,50
11. TCFz-k-V (2.6.)	2	3	2	3	0,63
12. TCFz-m-V (16.8.)	4	4	3	0	0,69
<u>Enocell Oy</u>					
13. TCFp-T 31.8.	1	3	4	1	0,56
14. TCFp-AS 31.8.	0	0	0	0	0,00
15. TCFp-TU 31.8.	0	0	0	0	0,00
16. ECFp-T 16.12.	2	3	2	2	0,56
17. ECFp-AS 31.8.	0	0	0	0	0,00
18. ECFp-U 31.8.	0	0	0	0	0,00



Kuva 6. Esimerkki toksisuusluokkien muodostamisesta seeprakalan mädin kuoriutumistestien osalta. Kaikki jätevedet, joilla ei ollut vaikutusta mädin kuoriutumiseen sijoittuvat luokkaan 0 ($SK_{II} = 0$).

Tulosten perusteella ainoa konventionaalinen jätevesijae oli aineiston myrkyllisin. Lievästi vähemmän myrkyllisiksi osoittautuivat ECF- ja TCF- valkaistut jätevesijakeet. Sen sijaan pilot- puhdistetut jätevedet, mutta erityisesti yhdessä muiden jätevesien kanssa aktiivilietelaitoksessa puhdistetut jätevedet ja lammikkokäsitellyt jätevedet olivat selvästi vähiten tai ei lainkaan toksisia.

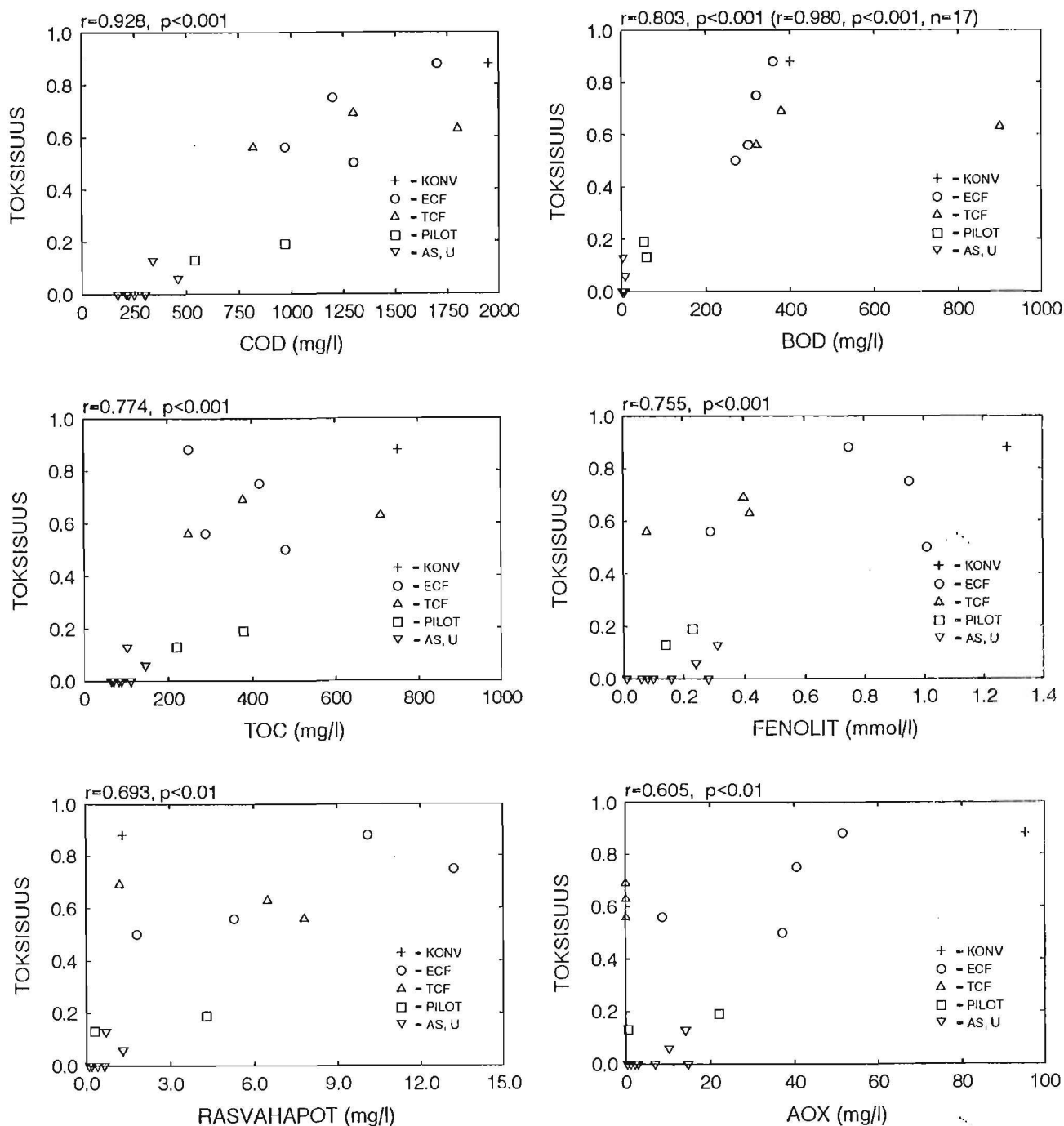
Korrelaatioanalyysi

Toksisuusindeksille laskettiin korrelaatiot kaikkien tutkittujen vedenlaatumuuttujien kanssa. Toksisuusindeksin kanssa erittäin merkitsevästi ($P < 0.001$, ***) tai merkitsevästi ($P < 0.01$, **) korreloivat vedenlaatumuuttujat olivat:

	r
COD	0,928***
BOD	0,803***
TOC	0,774***
Fenolit	0,755***
Mn	0,751***
DKM-uute	0,743***
Rasvahapot	0,692**
kuiva-aine	0,686**
MW>10 000	0,617**
AOX	0,605**
A ₂₈₀ nm	0,602**
kok_P	0,598**
MW <1000	0,591**

Muiden muuttujien korrelaatiot eivät olleet merkitseviä riskitasolla $P < 0.01$.

Toksisuuden riippuvuus sekä kemiallisesti että biologisesti hajoavan orgaanisen aineksen määrästä oli erittäin merkitsevä (kuva 7). Selvästi korrelaatio oli havaittavissa myös samantyyppisten jätevesijakeiden sisällä eikä johtunut ainoastaan puhdistamattomien ja puhdistettujen jätevesien välisistä suurista eroista. BOD:n kohdalla Wisaforestin TCF-k-jätevesi poikkesi muista suurella BOD-arvolla. Ilman kyseistä jätevettä oli korrelaatio lähes 1 ($r = 0.980$).



Kuva 7. Toksisuuden riippuvuus jäteveden laadusta.

Metalleista vain mangaani (Mn) korreloi erittäin merkitsevästi toksisuusindeksin kanssa. Mangaanin pitoisuudet jätevesissä eivät kuitenkaan olleet tasoa, joilla on havittu toksisia vaikutuksia (Nikunen ym. 1990), joten korrelaatio johtunee sen autokorrelaatiosta orgaaniseen ainekseen (Mn/COD $r=0.675$, $P<0.01$).

Yksittäisistä myrkyllisiksi tiedetyistä yhdisteistä tai yhdisteryhmistä fenolit ja rasvahapot olivat ainoita, jotka korreloivat toksisuuden kanssa. Tyypillistä yhdisteiden riippuvuuksille oli se, että eri ECF ja TCF jätevesijakeiden välillä oli suuria ko. yhdisteiden pitoisuusvaihteluja, mutta toksisuusindeksin arvot vaihtelivat suhteellisen vähän (kuva 7). Puhdistetuissa jätevesissä sen sijaan sekä pitoisuudet että toksisuus olivat alhaisia.

Vaikka AOX-pitoisuudet korreloivat suhteellisen hyvin toksisuuden kanssa koko aineistossa, erityyppisten jätevesijakeiden vertailu osoittaa, ettei valkaisuajakeiden toksisuus korreloinut lainkaan AOX:n kanssa (kuva 7). Huolimatta jopa 100-kertaisista eroista AOX-pitoisuuksissa, ei erityyppisten valkaisuajatevesien toksisuus poikennut oleellisesti. AOX:n korrelaatio toksisuuden kanssa näyttäisi johtuvan sen korkeasta korreloitumisesta COD:een ($r=0.688$, $P<0.01$) ja fenoleihin ($r=0.907$, $P<0.001$) muiden kuin TCF jätevesien osalta.

Askeltava regressioanalyysi

Usean muuttujan lineaarisella regressioanalyysillä pyrittiin selvittämään niitä vedenlaatutekijöitä, jotka parhaiten selittivät jätevesien toksisuutta. Selitettävänä muuttujana oli toksisuusindeksi ja selittäjänä jätevesistä mitatut yleiset vedenlaatu-muuttujat ja orgaaniset yhdisteet. Regressioanalyysissä oletetaan, että selitettävä satunnaissuure Y riippuu selittävästä suureista x_1, x_2, \dots, x_n seuraavasti:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n + z$$

Regressiokertoimet (a_i) ovat tuntemattomia parametrejä, joiden estimointi on analyysin tarkoitus. Nämä estimaatit määritetään havaintoaineiston muodostamasta yhtälöryhmästä pienimmän neliösumman menetelmällä minimoimalla selitysvirheen (z) hajonta. Mallin selitysosuus koko varianssista eli yhteiskorrelaatiokertoimen neliö (r^2) kuvaa sitä osuutta selitettävän muuttujan vaihtelusta, mikä johtuu selittäjästä.

Tässä tutkimuksessa käytettiin askeltavaa regressioanalyysiä (SAS Institute Inc. 1989, Belsley ym. 1980), joka valitsee riippuvan muuttujan (Y) ensimmäiseksi selittäjäksi parhaiten sen varianssia selittävän muuttujan. Tämän jälkeen ohjelma valitsee selitystasetta kohottavia muuttujia yhtälöön, kunnes uuden selittäjän regressiokertoimen merkitsevyyden F -testiarvo ei enää ylitä valittua riskitasoa. Jos selittävät muuttujat korreloivat voimakkaasti keskenään, eivät regressiokertoimen estimaatit ilmaise kunkin selittäjän todellista vaikutusta suureeseen Y . Malli ainoastaan ilmaisee yhtälön, joka antaa pienimmän jäännösneliösumman.

Ensimmäisessä vaiheessa malliin tarjottiin toksisuusindeksiä selittäviksi tekijöiksi kaikkia mitattuja yleisiä vedenlaatua kuvaavia muuttujia ja orgaanisia yhdisteitä kuvaavia muuttujia. Näistä malli valitsi selittäjäksi vain COD:n. Mikään muu muuttuja ei lisännyt mallin selittävyttä riittävästi.

Toisessa vaiheessa pyrittiin selittäviksi muuttujiksi esittämään yhdisteitä tai yhdisteryhmiä, joiden rakenne ja ominaisuudet tunnetaan tarkemmin. COD:han kuvaa kaikkea kemiallisesti hapettuvaa ainesta. Selittäjiksi tarjottiin seuraavia: AOX, hartsihapot (summa), rasvahapot (summa), fenolit (summa), sterolit, EDTA, DTPA, DKM-uute, A₂₈₀ nm, molekyylifraktiot (MW>10 000, MW 5000-10 000, MW 3000-5000, MW 1500-3000, MW 1000-1500, MW<1000). Näistä muuttujista malli valitsi selittäjiksi fenoliset yhdisteet, rasvahapot ja hartsihapot tässä järjestyksessä. Toksisuusindeksin varianssista nämä kolme muuttujaa selittivät yhteensä 79% seuraavasti:

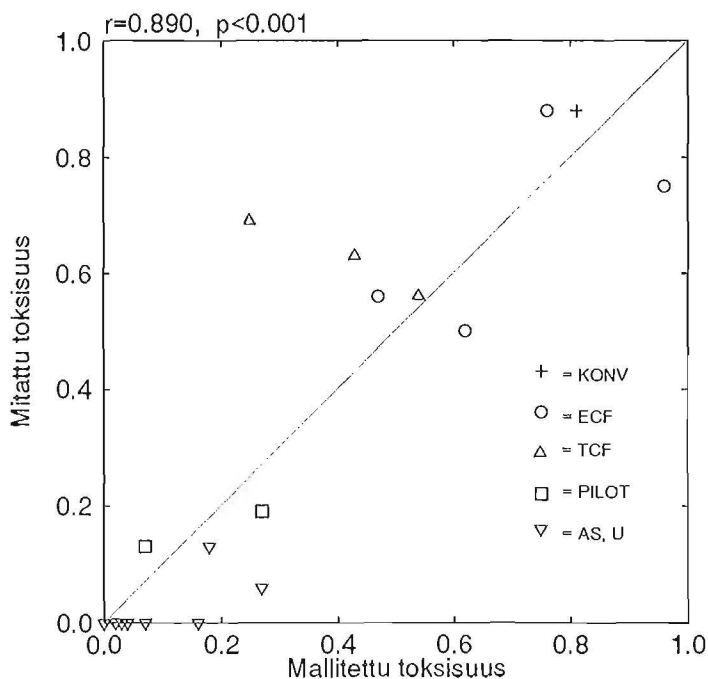
	Mallin selittävyys %	F	p
Fenolit	57	21,26	<0,001
Fenolit + Rasvahapot	75	11,23	<0,01
Fenolit + Rasvahapot + Hartsihapot	79	2,47	0,14

Mallin mukaan hartsihappojen sisällyttäminen mukaan ei enää olennaisesti paranna selittävyyttä, ja sen sisällyttäminen malliin vaatii suurta riskitasoa.

Vastaava toksisuutta kuvaava yhtälö oli (kun fenolit oli muutettu yksiköksi mg l⁻¹):

$$TI = 0,0060 * \text{Fenolit} + 0,32 * \text{Rasvahapot} + 0,48 * \text{Hartsihapot} - 0,02$$

Kuvassa 8 on esitetty mallin antamalla kaavalla lasketut toksisuusarvot kullekin näytteelle mitatun toksisuuden funktiona. Wisaforestin TCF(m) näytettä lukuunottamatta malli arvioi hyvin yksittäisten jätevesien toksisuutta sekä alhaisilla että korkeilla ainepitoisuuksilla.



Kuva 8. Mitatut ja regressiomallilla arvioitu toksisuus.

Kirjallisuuden perusteella mallin antamat yhdisteryhmät sisältävät yhdisteitä, jotka on todettu toksisiksi kaloille ja selkärangattomille. Tässä tutkimuksessa mitatuista yhdisteistä koottuja toksisuustietoja kirjolohelle ja *D. magna* -vesikirpulle on esitetty taulukossa 14.

Vaikka kirjallisuudesta poimitut toksisuusarvot vaihtelevat huomattavasti, voidaan niiden perusteella arvioida näiden kolmen eri yhdisteryhmän toksisuuden asettuvan seuraavaan järjestykseen eniten toksisesta vähiten toksiseen:

hartsihapot > rasvahapot > fenolit

Kirjallisuuden mukaan hartsihappojen toksisuus olisi noin kymmenen kertaa suurempaa kuin fenolin.

Jos oletetaan, että jätevesijakeiden toksisuus muodostuu kyseisistä yhdisteistä siten, että kokonaistoksisuus on eri toksisten yhdisteiden summa, muodostetun regressiomallin kertoimet ilmaisevat mallin antaman eri aineiden suhteellisen toksisuuden. Mallin kertoimien mukaan rasvahappojen toksisuus olisi noin 5 kertaa ja hartsihappojen noin 8 kertaa fenoleita suurempaa. Tämä tulos sopii kirjallisuuden antamaan toksisuusvertailuun hyvin.

Taulukko 14. Kirjallisuudesta poimittuja EC50 tietoja mitatuille orgaanisille yhdisteille (mg l^{-1}) (McLeay, D. 1987, Nikunen ym. 1990, Verschueren, K. 1983).

	LC50 (<i>S. gairdneri</i>)	LC50 (<i>D.magna</i>)
fenoli	7,8-10,5 0,15 (juv.)	7,7-23
rasvahapot:		
- myristiini	e. t.	e. t.
- palmitiini	0,32-0,55	e. t.
- steariini	e. t.	e. t.
- oleiini	3,5-8,2	e. t.
- linoli	2-4,5	e. t.
- linoleiini	2-6	e. t.
- arakiini	e. t.	e. t.
- beheeni	e. t.	e. t.
- lignoseriini	e. t.	e. t.
hartsihapot:		
- pimaari	0,7-1,2	e. t.
- isopimaari	0,4-1	e. t.
- levopimaari	0,7-1	e. t.
- palustriini	0,5-0,6 0,32 (juv.)	e. t.
- abietiini	0,7-1,5	e. t.
- neoabietiini	0,61-0,73	e. t.
- dehydroabietiini	0,8-1,74	e. t.

e. t. = ei tietoa ko. kokoomateoksissa

Pitoisuuksien vertailu toksisuuteen

Jotta voitaisiin tarkastella esiintyivätkö regressiomallin antamat yhdisteet laimennetuissa testijätevesissä pitoisuuksina, jotka kirjallisuuden mukaan ovat olleet testiorganismeille myrkyllisiä, laskettiin kullekin jätevedelle keskimääräinen toksinen laimennus toksisuusindeksin muodostamiseen käytettyjen testien tuloksista. Tätä laimennusprosenttia hyväksikäyttäen laskettiin fenolien, rasvahappojen ja hartsihappojen summapitoisuus kussakin niissä jätevesinäytteessä, joissa oli todettu toksisia ominaisuuksia. Yhdisteiden pitoisuussumma vaihteli välillä 2,3-21 mg l⁻¹. Wisaforestin toksisissa jätevesissä suurin osa (82-98 %) summapitoisuudesta koostui fenoleista. Enocellin kahdessa toksisessa jätevedessä fenolien osuus summapitoisuudesta oli alhaisempi (36-76 %) ja rasva- ja hartsihappojen osuus vastaavasti suurempi.

Verrattaessa yhdisteiden summapitoisuuksia aiemmin esitettyihin toksisuusarvoihin kirjolohelle ja vesikirpulle (0,15-23 mg/l, Taulukko 14) havaitaan, että summapitoisuudet samoin kuin yksittäisten aineiden pitoisuudet sijoittuivat näille eliöille toksiseen pitoisuusalueeseen tai hieman sen alle. On lisäksi huomioitava, että toksisuusindeksiä muodostettaessa vain näille jätevesille herkäät testit olivat mukana (esim. *D. magna*-testi hylättiin epäherkkänä). Toksisten vaikutusten ilmeneminen ko. jätevesilaimennuksilla on tämän perusteella mahdollista.

4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Jätevesien koostumus

Tutkittujen jätevesien kemiallinen koostumus oli vaihteleva. Pääosa vaihtelusta aiheutui käytetyistä eri valkaisumenetelmistä, mutta myös tehtaiden ja yksittäisten ajotilanteiden välinen erilaisuus oli huomattava. Valkaisumenetelmien luonnehdinta tässä tutkimuksessa tehdyin kemiallisin jätevesianalyysin on siten suppea.

Liuenutta orgaanista ainetta kuvaavat parametrit eivät näytä selkeätä eroa ECF- ja TCF-valkaisujen välille muuten kuin värin osalta, joka oli TCF-valkaisun jätevedessä vähäisempi. Puhdistamot poistavat tehokkaasti orgaanisia yhdisteitä. TCF-valkaisun jätevesien typpipitoisuus oli selkeästi korkeampi kuin muilla valkaisutavoilla valkaistujen jätevesien. AOX:n määrä riippuu täysin valkaisukemikaaleista.

Jätevesien akuutti toksisuus

Kaikki puhdistamattomat valkaisujätevedet olivat toksisia, yleensä vielä alle 30 % laimennoksina. Konventionaalisesti valkaistujen ja ECF- tai TCF- valkaistujen jätevesien toksisuudet eivät olennaisesti poikenneet toisistaan.

Biologinen puhdistus sekä pilot-laitteistolla että laitosmittakaavaisesti poisti tehokkaasti toksisuuden.

Jätevesien toksisuuden parhaaksi selittäjäksi osoittautui jätevedessä olevan puuperäisen orgaanisen aineen määrä. Suurin osa toksisuuden vaihtelusta (n. 80 %) voitiin tilastollisin testein selittää puuaineesta peräisin olevilla yhdisteillä; fenoleilla,

rasvahapoilla ja hartsihapoilla. Löydetty yhteys on tilastollinen, eikä siten välttämättä osoita syy-seuraussuhdetta.

Fenolien, rasvahappojen ja hartsihappojen pitoisuudet toksisissa laimennuksissa olivat samaa tasoa kuin kirjallisuudessa yhdisteille ilmoitetut toksiset pitoisuudet. Tämä tukee tilastollisella testauksella saatua tulosta.

Ainoa tutkittu kokonaisklooria ilmentävä muuttuja (AOX) ei selittänyt toksisuutta. Käytännöllisesti katsoen täysin klooripuhtaat valkaisu-jätevedet olivat yhtä toksisia kuin runsaasti klooria sisältävät.

Kompleksinmuodostajat

Tehtyjen analyysien perusteella voidaan kompleksinmuodostajien esiintymisestä sellutehtaiden jätevesissä, purkualueiden vesistöissä ja malliekosysteemeissä tehdä lähinnä vain suuntaa-antavia johtopäätöksiä.

Tehtaiden käsittelemättömät jätevedet sisälsivät kompleksinmuodostajia TCF-valkaisujen aikana. Pitoisuudet alenevat jäteveden aktiivilietekäsittelyssä, ja vähäinen määrä kompleksinmuodostajia näyttää sitoutuvan puhdistamolietteisiin.

Kompleksinmuodostajia löytyi malliekosysteemeissä sekä purkuvesistöistä merialueilla vain sedimentin kiintoaineeseen sitoutuneena, Lohjanjärvellä myös vesifaasista. Pitoisuudet ovat suurimmat niissä pisteissä, jotka sijaitsevat sedimentaatioalueilla. Löydökset Kaskisten ja Pietarsaaren edustalta sekä Lohjanjärveltä viittaavat myös muihin kuin tehdaspäästöihin.

KIRJALLISUUS

- Axegård, P., O.Dahlman, I.Haglund, B.Jacobson, R.Mörck ja L.Strömberg. 1993. Pulp bleaching and the environment - the situation 1993. Nordic Pulp and Paper Research Journal no. 4/1993.
- Belsley, D.A., Kuh, E. & Welsh R.E. 1980. Regression diagnostics: identifying influential data and sources of collinearity. John Wiley & Sons, New York, N.Y. 292 p.
- Brinkmann, G. & R. Kühn 1977. Limiting values for the damaging action of water pollutants to bacteria *Pseudomonas putida* and green algae *Scenedesmus quadricauda* in cell multiplication inhibition test. Z. f. Wasser und Abwasser-Forschung 10:87-98.
- Bulich, A.A., M.W. Greene ja D.L. Isenberg. 1981. The reliability of the bacterial luminescence assay for the determination of toxicity of pure compounds and complex effluents. In D.R.
- Edén, P. & Bjöklund, A. 1993. Hydrogeochemistry of river waters in Fennoscandia. Aqua Fennica 23,2:125-142.
- Forss, K., Sågfors, P.-E. 1984. Ligninet i kokvätskan - hur ser det ut. Nordisk Cellulosa, Nr. 4.

- Hutchinson, N.J. & Sprague J.B. 1987. Reduced lethality of Al, Zn and Cu mixtures to American flagfish by complexation with humic substances in acidified soft waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 6:755-765.
- Lennart, K. 1990. Bästenningsmetod för komplexbildare i vatten. IVL-Stockholm 2.11.1990, moniste 3 s.
- Lindström-Seppä, P. 1990. Biotransformation in Fish: Monitoring inland water pollution caused by pulp and paper mill effluents. Kuopion yliopiston julkaisuja, Alkuperäistutkimukset 8/1990
- Lithner, G. 1989. Some Fundamental Relationships Between Metal Toxicity in Freshwater, Physico-Chemical Properties and Background Levels. *The Sci. Tot. Env.* 87/88:365-380.
- Long, S.E. & T.D. Martin. 1992. Method 200.8 Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma - mass spectrometry. ICP Information Newsletter, vol 18, no.3: 170-171.
- McLeay, D. 1987. Aquatic toxicity of pulp and paper mill effluent: A review. Environment Canada, Report EPS 4/PF/1, 191p., Ottawa 1987.
- Nikunen, E. Leinonen, R. & Kultamaa, A. 1990. Environmental Properties of Chemicals. Ministry of the Environment, environment Protection Department, Research Report 91, 1990, 1084 p., Helsinki 1990.
- SAS INSTITUTE INC. 1989. SAS/STAT user's guide, version 6, edition 4. Vol.2. SAS institute Inc., Cary, N.C. 1989.
- Spry, D.J. & Wiener J.G. 1991. Metal bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes: a critical review. *Environ. Pollut.* 71:243-504.
- Tamminen, T. Hortling, B., Poppius-Levlin K., Sundquist, J. 1993. Connections between bleachability and residual lignin structure. Int. Symp. Wood Pulp. Chem., CTAPI, Beijing, P.R. China, May 25-28, 1993, poster session.
- Verta, M. 1984. Vesistörakentamisen vaikutus valumavesien raskasmetallipitoisuuteen erityisesti Kyrönjoella. Pohjanmaan vesistörakentamisen tutkimus- ja kehitysprojektin loppuraportti. Vesihallituksen monistesarja 1984:220:74-82.
- Verta, M., Mannio, J., Iivonen, P. Hirvi, J-P., Järvinen, O. & Piepponen, S. 1990. Trace Metals in Finnish Headwater Lakes - Effects of Acidification and Airborne Load. Teoksessa. Kauppi ym. Acidification in Finland. 884-908. Springer-Verlag.
- Verschueren, K. 1983. Handbook of environmental data of organic chemicals. Van Nostrand Reinbold Co. Inc., New York. 1310 s.
- Welsh, P.G., Skidmore, J.F., Spry, D.J., Dixon, D.G., Hodson, P.V., Hutchinson N.J. & Hickie, B.E. 1993. Effect of pH and Dissolved Organic Carbon on the Toxicity of Copper to Larval Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) in Natural Lake Waters of Low Alkalinity. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50:1356-1362.

Zender, J.A., T.R. Stuthridge, A.G. Langdon, A.L. Wilkins, K.L. Mackie ja P.N. McFarlane. 1993. Removal and transformation of resin acids during secondary treatment at a New Zealand bleached kraft pulp and paper mill. Proceedings of the 4th IAWQ Symposium on Forest Industri Wastewaters. Tampere. Finland.

LIITE 1. JÄTEVESINÄYTE-KOODIEN SELVENNÖKSET

Koodit kootaan seuraavasti:

valkaisutyyppi-puulaji-jätevesityyppi

jossa valkaisutyyppit ovat

Koodi	valkaisutyyppi	selitys
KONV	konventionaalinen	valkaisussa käytetty sekä kloorikaasua että klooridioksidia esim. C/D-Eo-D-E-D
ECF	Elemental Chlorine Free	ilman kloorikaasua esim. D-EO-D-EO-D
TCF	Totally Chlorine Free	valkaistu kokonaan ilman kloorikemikaaleja
TCF _p		valkaistu peroksidilla
TCF _Z		valkaistusekvenssissä otsonivaihe

Puulajit koodataan:

k	Koivu tai muu lehtipuu
m	mänty

Jätevesityyppi koodataan:

V	valkaisujätevesi
T	tasauksen jälkeen
AS	aktiivilietelaitoksen jälkeen
Pilot	pilotpuhdistuksen jälkeen
U	vesistöön menevä, purku

Eli esim.: ECF-k-V on valkaisujätevesi koivumassan ECF-valkaisusta

Valkaisusekvenssien vaiheiden lyhenteet:

O	happi
C	kloorikaasu
D	klooridioksidi
E	alkali
E _O	hapella vahvistettu alkalivaihe
E _{OP}	hapella ja peroksidilla vahvistettu alkalivaihe
P	peroksidi
Q	kompleksinmuodostaja (esim. EDTA)
Z	otsoni
A	happokäsittely

LIITE 2. KEMIAALLISET MÄÄRITYKSET; PITOISUUKSIEN TILASTOLLISET TUNNUSLUVUT

Univariate Statistics

Variable	N	Mean	Std Dev	Minimum	Maximum
AOX	18	17.22	24.97	0.07	95.29
COD	18	823.89	603.26	171	1945
TOC	18	270.94	213.67	64	748
BOD	18	188.86	238.79	2.1	900
SS	18	87.95	57.58	12.2	235
KUI	18	2177.56	1089.80	823	3905
HEJ	18	1511.61	745.91	554	2881
COL	18	20.37	13.55	5.1	56.8
N	18	3.92	2.41	1.5	9.7
P	18	0.87	0.84	0.1	3.13
FEN	18	0.38	0.37	0.01	1.28
RAS	18	3.09	3.94	0.1	13.2
HAR	18	0.87	1.48	0	5.5
DKM	18	31.33	19.77	9	66
A280	18	6.23	4.47	1.4	17.3
RHY	18	3.96	4.68	0.2	13.7
STY	16	0.4413	0.852	0	3.42

Parametrien selitys

AOX, mg/l
COD_Cr, mg/l
TOC, mg/l
BOD7, mg/l
kiintoaine, mg/l
kuiva-aine, mg/l
hehkutusjännös, mg/l
väri (abs/cm, 465nm)
kokonaistyyppi, mg/l
kokonaifosfori, mg/l
kokonasifenolit, mmol/l
rasvahapot, mg/l
hartsihapot, mg/l
diklormetaaniuute, mg/l
UV-absorbanssi/cm (280nm)
rasva- ja hartsihappoja yht., mg/l
steroidien yhteismäärä, mg/l

Correlation Matrix

	AOX	COD	TOC	BOD	SS	KUI	HEJ	COL	N	P	FEN	RAS	HAR	DKM	A280	RHY
AOX	1	0.6413	0.5692	0.2486	-0.1323	0.4005	0.2054	0.7054	-0.3861	0.0729	0.892	0.2813	0.0181	0.5193	0.8748	0.2422
COD	0.6413	1	0.9094	0.8617	0.5022	0.814	0.5977	0.3081	0.2198	0.6467	0.7803	0.5727	0.1496	0.5849	0.7002	0.5287
TOC	0.5692	0.9094	1	0.8292	0.4805	0.7822	0.598	0.3771	0.2035	0.5218	0.7332	0.3844	0.096	0.4345	0.6979	0.3535
BOD	0.2486	0.8617	0.8292	1	0.706	0.6644	0.4739	-0.0829	0.5337	0.7055	0.4913	0.5653	0.1894	0.4444	0.3404	0.5351
SS	-0.1323	0.5022	0.4805	0.706	1	0.4389	0.35	-0.3762	0.4386	0.7714	0.2066	0.2743	-0.1028	0.0128	0.0852	0.1981
KUI	0.4005	0.814	0.7822	0.6644	0.4389	1	0.9498	0.2876	0.1766	0.6066	0.4465	0.2878	-0.0228	0.329	0.475	0.2348
HEJ	0.2054	0.5977	0.598	0.4739	0.35	0.9498	1	0.2394	0.1529	0.5035	0.1884	0.1213	-0.0563	0.1863	0.2635	0.0842
COL	0.7054	0.3081	0.3771	-0.0829	-0.3762	0.2876	0.2394	1	-0.4821	-0.1849	0.5021	-0.0903	0.2129	0.3262	0.6806	-0.0087
N	-0.3861	0.2198	0.2035	0.5337	0.4386	0.1766	0.1529	-0.4821	1	0.493	-0.2424	0.215	0.4371	0.1379	-0.3416	0.3189
P	0.0729	0.6467	0.5218	0.7055	0.7714	0.6066	0.5035	-0.1849	0.493	1	0.2771	0.2629	-0.0809	0.058	0.2647	0.1955
FEN	0.892	0.7803	0.7332	0.4913	0.2066	0.4465	0.1884	0.5021	-0.2424	0.2771	1	0.3958	-0.0313	0.4974	0.9269	0.3228
RAS	0.2813	0.5727	0.3844	0.5653	0.2743	0.2878	0.1213	-0.0903	0.215	0.2629	0.3958	1	0.3638	0.7727	0.1874	0.9557
HAR	0.0181	0.1496	0.096	0.1894	-0.1028	-0.0228	-0.0563	0.2129	0.4371	-0.0809	-0.0313	0.3638	1	0.6623	-0.0725	0.6219
DKM	0.5193	0.5849	0.4345	0.4444	0.0128	0.329	0.1863	0.3262	0.1379	0.058	0.4974	0.7727	0.6623	1	0.3524	0.859
A280	0.8748	0.7002	0.6979	0.3404	0.0852	0.475	0.2635	0.6806	-0.3416	0.2647	0.9269	0.1874	-0.0725	0.3524	1	0.1346
RHY	0.2422	0.5287	0.3535	0.5351	0.1981	0.2348	0.0842	-0.0087	0.3189	0.1955	0.3228	0.9557	0.6219	0.859	0.1346	1
STY	-0.1893	0.1113	0.0859	0.2863	0.0147	0.0008	-0.0128	-0.1557	0.6273	0.0047	-0.1797	0.4959	0.8538	0.574	-0.2594	0.6892

LIITE 3. KEMIALLISET MÄÄRITYKSET; TILASTOLLISET TUNNUSLUVUT LASKETTUNA TUOTETONNIA KOHTI

Univariate Statistics															
Variable	N	Mean	Std Dev	Minim	Maxim	Parametritilvähenteen selitys									
AOX	18	553.27	574.20	1.33	1905.8	AOX, g/t									
COD	18	26275.33	13061.61	8576	49898	COD_Cr, g/t									
TOC	18	8419.22	3980.37	3504	15433	TOC, g/t									
BOD	18	5141.49	6079.94	121.8	19459	BOD7, g/t									
SS	18	3247.96	1587.35	695.4	5394.6	kiintoaine, g/t									
KUI	18	74227.11	19119.07	46912	116043	kuiva-aine, g/t									
HEJ	18	52988.39	17089.77	23562	86057	hehkutusjäännös, g/t									
COL	18	856.39	634.86	81.6	2823.6	väri (abs/cm/t, 465nm)									
N	18	165.48	136.26	44	591.7	kokonaistyyppi, g/t									
P	18	29.20	21.86	4.6	71.68	kokonaistfosfori, g/t									
FEN	18	12.23	8.99	0.57	26.6	kokonasifenolit, mol/t									
RAS	18	106.92	139.28	4.8	475.8	rasvahapot, g/t									
HAR	18	44.63	90.52	0	335.5	hartsihapot, g/t									
DKM	18	1245.50	931.78	208	3843	diklormetaaniuute, g/t									
A280	16	235.81	139.68	79.8	583.2	UV-absorbanssi/cm/t (280nm)									
STY	16	22.18	51.45	0	208.62	sterolien yhteismäärä, g/t									
RHY	16	235.81	139.68	79.8	583.2	rasva- ja hartsihappoja yht., g/t									

Correlation Matrix														
	AOX	COD	TOC	BOD	SS	KUI	HEJ	COL	N	P	FEN	RAS	HAR	DKM
AOX	1	0.4554	0.3627	0.0054	-0.1034	-0.0271	-0.2601	0.3656	-0.3476	0.2431	0.9051	0.1146	-0.0945	0.0285
COD	0.4554	1	0.8583	0.8004	0.1791	0.4866	0.115	0.2453	0.2503	0.3534	0.5193	0.7761	0.6718	0.7
TOC	0.3627	0.8583	1	0.7597	0.1019	0.3611	0.0476	0.2547	0.2058	0.1534	0.455	0.6212	0.6349	0.594
BOD	0.0054	0.8004	0.7597	1	0.0991	0.3121	0.0209	-0.2672	0.3342	0.2374	0.1242	0.7666	0.5831	0.6033
SS	-0.1034	0.1791	0.1019	0.0991	1	0.2874	0.2831	0.3526	0.3092	0.4259	0.1358	0.1916	0.3533	0.2911
KUI	-0.0271	0.4866	0.3611	0.3121	0.2874	1	0.9195	0.4181	0.3248	0.108	-0.1386	0.3755	0.5875	0.6767
HEJ	-0.2601	0.115	0.0476	0.0209	0.2831	0.9195	1	0.369	0.2791	-0.0162	-0.3971	0.106	0.4017	0.4855
COL	0.3656	0.2453	0.2547	-0.2672	0.3526	0.4181	0.369	1	0.1741	0.1097	0.363	-0.0338	0.4143	0.3198
N	-0.3476	0.2503	0.2058	0.3342	0.3092	0.3248	0.2791	0.1741	1	0.212	-0.2857	0.4379	0.7295	0.6557
P	0.2431	0.3534	0.1534	0.2374	0.4259	0.108	-0.0162	0.1097	0.212	1	0.341	0.1694	0.1276	0.0918
FEN	0.9051	0.5193	0.455	0.1242	0.1358	-0.1386	-0.3971	0.363	-0.2857	0.341	1	0.2138	-0.0068	0.0893
RAS	0.1146	0.7761	0.6212	0.7666	0.1916	0.3755	0.106	-0.0338	0.4379	0.1694	0.2138	1	0.6863	0.8038
HAR	-0.0945	0.6718	0.6349	0.5831	0.3533	0.5875	0.4017	0.4143	0.7295	0.1276	-0.0068	0.6863	1	0.8731
DKM	0.0285	0.7	0.594	0.6033	0.2911	0.6767	0.4855	0.3198	0.6557	0.0918	0.0893	0.8038	0.8731	1

	AOX	COD	TOC	BOD	SS	KUI	HEJ	COL	N	P	FEN	DKM	A280	STY	RHY
A280	0.7582	0.2072	0.1733	-0.2591	0.177	-0.1377	-0.2492	0.5873	-0.2005	0.4391	0.8344	-0.0782	1	-0.2009	-0.0767
STY	-0.248	0.5585	0.5355	0.6545	0.2611	0.5066	0.3489	0.0327	0.7946	0.1665	-0.2042	0.8356	-0.2009	1	0.8673
RHY	-0.0064	0.7968	0.6729	0.7489	0.2335	0.5022	0.2337	0.1185	0.5913	0.1225	0.0874	0.9049	-0.0767	0.8673	1

HAPPIKEMIKAALIEN KÄYTTÖÖN PERUSTUVAN MASSANVALKAISUN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSIA

OSA III Malliekosysteemitutkimus ECF- ja TC- sulfaattimassan tuotannosta aiheutuvien pilot-käsiteltyjen valkaisimojätevesien vaikutuksista

Olle Sangfors¹⁾, Jukka Tana²⁾, Jan Härdig¹, Caroline Grotell¹⁾

¹⁾ Svenska Miljöforskargruppen, Fryksta 66500 Kil, Sverige

²⁾ Ympäristötutkijaryhmä, Tekniikantie 12, SF-02150 Espoo



Julkaisija
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä
Elokuu 1994

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)
Olle Sangfors, Jukka Tana, Jan Härdig ja Caroline Grotell

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Happikemikaalien käyttöön perustuvan massanvalkaisun ympäristövaikutuksia
Osa III Malliekosysteemitutkimus ECF- ja TCF-sulfaattimassan tuotannosta aiheutuvien pilot-käsiteltyjen
valkaisimojätevesien vaikutuksista

Julkaisun laji
Tutkimusraportti

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

Osa I Yhteenvetoraportti

Osa IV Kompleksinmuodostajat vesistöissä

Osa II Kemiaallinen ja biologinen karakterisointi

Osa V Kirjallisuusselvitys

Osa III Malliekosysteemitutkimus

Tiivistelmä

Malliekosysteemi voidaan määritellä yksinkertaistetuksi luonnollisen ekosysteemin kopioksi. Malliekosysteemin menetelmällä päästään koeolosuhteissa lähimmäksi luonnonolosuhteita, mutta kokeet ovat kuitenkin kontrolloituja. Klooridioksidilla valkaistun massan (ECF) ja toisaalta otsonilla ja peroksidilla valkaistun massan (TCF) tuotannosta aiheutuvien koivu-jakson valkaisu-jätevesien biologisia vaikutuksia seurattiin useamman kuukauden ajan ravinneköyhän järven rantavyöhykettä kuvaavissa malliekosysteemeissä. Tutkittavat jätevedet olivat peräisin samasta tehtaasta ja ne puhdistettiin pilot-mittakaavaisessa aktiiviliete-laitoksessa. Vastaavanlaisia malliekosysteemitutkimuksia on tehty aikaisemmin murtovesiympäristössä ja mm. SYTYKE-projektissa selvitettiin erilaisten metsäteollisuuden jätevesien aiheuttamia vaikutuksia tällä menetelmällä.

ECF- ja TCF-valkaisun jätevesien malliekosysteemialtaissa aiheuttamien vaikutusten väliset erot olivat pieniä.

Tutkittujen TCF-jätevesien sisältämä orgaaninen aines näyttää olevan helpommin hajoavaa ja siten organismeille helpommin käytettävissä olevaa verrattuna tutkittuihin ECF-jätevesiin. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että suurimolekyylinen orgaaninen aines pilkkoutuu enemmän TCF-valkaisussa. Malliekosysteemeistä saatu vaikutusten kokonaiskuva osoittaa, että kaikkien tutkittujen jätevesien toksisuuteen tai ekosysteemin toimintojen estymiseen viittaavat vaikutukset ovat vähäisiä. Vaikutukset olivat enemmänkin rehevöittäviä ja orgaanisen aineksen koostumuksesta riippuen TCF-jäteveden rehevöittävä vaikutus voi lyhyellä aikavälillä olla suurempi. Samoin kala-altistukset osoittavat toksisten vaikutusten olleen pieniä. Kaloihin kohdistuvat vaikutukset näkyivät selvimmin energia-aineenvaihdunnassa sekä maksan toiminnassa. Jäteveden käsittely pilot-mittakaavaisessa aktiiviliete-laitoksessa ei vähentänyt TCF-veden vaikutuksia, mutta pienensi ECF-veden vaikutuksia.

Aikaisempiin metsäteollisuuden jätevesillä tehtyihin malliekosysteemitutkimuksiin verrattuna nyt tutkittujen jätevesien vaikutuspotentiaali on pienimpien joukossa. Tulokset osoittavat, että COD:llä ja todetuilla vaikutuksilla on riippuvuutta keskenään, mutta sen sijaan vaikutusten ja AOX:n välistä riippuvuutta ei voida osoittaa.

Asiasanat (avainsanat)

Massateollisuus, valkaisu, jätevesi, malliekosysteemi, ympäristövaikutukset, vesikasvit, selkärangattomat, plankton, kalat

Muut tiedot

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja
- sarja A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Kokonaissivumäärä

S. 85-153

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Painatuskeskus Oy
PL 156, 00101 Helsinki

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus
PL 250, 00101 Helsinki

Utgivare
Vatten- och miljöstyrelsen

Utgivningsdatum
Augusti 1994

Författare (uppgifter om organet: namn, ordförande, sekreterare)
Olle Sangfors, Jukka Tana, Jan Härdig och Caroline Grotell

Publikation (även den finska titeln)

Miljökonsekvenser vid blekning av massa med syrekemikalier

Del III Modellekosystemförsök med pilot behandlade blekeriavloppsvatten från produktion av ECF- och TCF-sulfatmassa

Typ av publikation
Forskningsrapport

Uppdragsgivare

Datum för tillsättandet av organet

Publikationens delar

Del I Sammandragsrapport

Del IV Komplexbildare i recipienten

Del II Kemisk och biologisk karakterisering

Del V Litteraturoversikt

Del III Försök i modellekosystem

Referat

Modellekosystem kan definieras som en förenklad kopia av ett naturligt ekosystem. Med modellekosystemmetoden kan testerna utföras under betingelser som är både välkontrollerade och så naturnära som man kan uppnå i en experimentsituation. Avloppsvatten från samma lövvedsmassablekeri som kampanjvis använt blekning med kloridioxid (ECF) respektive ozon/peroxid (TCF) testades i modellekosystem efterliknande littoralzon av ett näringsfattigt sjöekosystem. Reining av avloppsvattnen skedde i aktivslamanläggning i pilotskala. Motsvarande undersökningar har tidigare utförts i bräckvatten miljö och till ex. i SYTYKE projektet användes denna metod för att studera effekter av olika skogsindustriella avloppsvatten.

Skillnaderna mellan effekter av ECF- respektive TCF-avloppsvattnen i modellekosystem-bassängerna var små.

De kemiska analyserna visade att det organiska materialet i TCF-avloppsvattnet var mera lättnedbrytbart och lättillgängligt för organismer, jämfört med ECF-avloppsvattnet. Sannolikt beror detta på att högmolekylärt organiskt material mera bryts ned under ozon-blekning. En sammanvägning av den totala effektebilden i modellekosystemen leder fram till att effekter betingade av toxicitet eller hämning relativt sett är svaga vid exponering för samtliga här testade avloppsvatten. Effekterna var snarare eutrofierande och beroende på det organiska materialets sammansättning kan TCF-avloppsvattnet kortsiktigt ha en mera eutrofierande inverkan, än ECF-vattnet, men å andra sidan bryts det ned snabbare i naturen. Även fisk-exponeringar visade att de toxiska effekterna var små. Effekter på fisk framkom tydligast i energimetabolism samt i leverns funktion. Behandling av avloppsvatten i pilotskala minskade inte effekter av TCF-vatten, men effekter av ECF-vatten minskades under motsvarande behandling.

Den totala miljöeffektpotentialen för de här testade vattnen var bland de lägsta som erhållits jämfört med tidigare modellekosystemstudier med skogsindustriella avloppsvatten. Resultaten överensstämmer också relativt väl med en förklaringsmodell där mängden COD per ton massa tycks ha betydelse för avloppsvattnens effektpotential. Däremot kunde ingen korrelation mellan effekter och mängden AOX (kg/t massa) bevisas.

Sakord (nyckelord)

Massaindustri, blekning, avloppsvatten, mesokosmos, miljöeffekter, vattenväxter, evertebrater, plankton, fisk

Övriga uppgifter

Seriens namn och nummer

Vatten- och miljöförvaltningens publikationer
- serie A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Sidantal

S. 85-153

Språk

Finska

Pris

Sekretessgrad

Offentlig

Distribution

Tryckericentralen Ab
PB 516, 00101 Helsingfors, Finland

Förlag

Vatten- och miljöstyrelsen
PB 250, 00101 Helsingfors, Finland

Published by
National Board of Waters and the Environment

Date of publication
August 1994

Author(s)
Olle Sangfors, Jukka Tana, Jan Härdig and Caroline Grotell

Title of publication
Environmental effects of ECF- and TCF-bleached pulp mill effluents
Part III Model ecosystem studies with pilot scale treated bleachery effluents from production of ECF and TCF pulp

Type of publication
Research report

Commissioned by

Parts of publication
Part I Summary report
Part II Chemical and biological characterization
Part III Model ecosystem studies

Part IV Complexing agents
Part V Literature review

Abstract

The model ecosystem may be defined as a simplified copy of a natural ecosystem. Model ecosystem method as a test procedure enables to simulate natural conditions in a controlled way. Biological effects of bleachery effluents from the production of ECF and TCF pulp were followed during several months in model ecosystems simulating the littoral of a oligotrophic lake. The effluents tested origin from a same factory and they were treated in a pilot scale activated sludge plant. Same kind of studies have earlier been made in brackish water environment and e.g. in the SYTYKE-project effects of different pulp mill effluents were studied.

Differences between effects of ECF and TCF bleachery effluents found in model ecosystems were small.

The organic material of the tested TCF effluent seems to be more easily degradable and available for the organisms compared to the tested ECF effluent. This probably depends on the fact that the high molecular material breaks down more during TCF bleaching. As a whole the effects indicating toxicity or inhibition in the functional parameters of the ecosystem were small. The effects observed were more eutrophic and depending on the structure of the organic material TCF effluent can have a stronger shortterm eutrophying effect. Fish exposures also showed that the toxic effects were small. Effects seen in fish were mostly found in energy metabolism and liver function. The treatment in pilot scale activated sludge plant did not decrease the effects of TCF effluent, where as the effects of ECF effluent decreased during the treatment.

Compared to earlier model ecosystem studies with pulp mill effluents the effect potential of the presently tested effluents were among the lowest. The results indicate a correlation between COD (kg/t pulp) and the effects found, but no correlation could be detected between effects and AOX (kg/t pulp).

Keywords

Pulp industry, bleaching, waste water, mesocosms, environmental effects, water plants, invertebrates, plankton, fish

Other information

Series (key title and no.)
Publications of the Water and Environment
Administration - series A 189

ISBN
951-47-9700-0

ISSN
0786-9592

Pages
P. 85-153

Language
Finnish

Price

Confidentiality
Public

Distributed by
Painatuskeskus Oy
P.O. Box 516, FIN-00101 Helsinki, Finland

Publisher
National Board of Waters and the Environment
P.O. Box 250, FIN-00101 Helsinki, Finland

OSA III

SISÄLLYS

	Sivu
1 JOHDANTO	93
2 MALLIEKOSYSTEEMI JA TUTKIMUSTEN TARKOITUS	94
3 AINEISTO JA MENETELMÄT	97
3.1 Tutkitut jätevedet	97
3.2 Malliekosysteemin kuvaus	98
3.3 Näytteenotto	100
3.4 Mittausmenetelmät	101
3.5 Kalafysiologia	102
4 TULOKSET	103
4.1 Jätevesissä esiintyvien yhdisteiden aiheuttama kuormitus	103
4.2 Vaikutukset kasveihin	107
4.3 Vaikutukset selkärangattomiin eläimiin	112
4.4 Vaikutukset kasvi- ja eläinplanktoniin	116
4.5 Vaikutukset kaloihin	120
4.6 Toiminnalliset vaikutukset	122
4.6.1 Ekosysteemin kokonaisaineenvaihdunta	122
4.6.2 Orgaaninen hiili ja ravinnesuolat	123
4.7 Kalafysiologia	125
4.7.1 Kasvu	125
4.7.2 Hematologia	128
4.7.3 Maksan toiminta	130
5 TULOSTEN TARKASTELU	134
6 JOHTOPÄÄTÖKSIÄ	141
KIRJALLISUUS	142
LIITTEET	146

1 JOHDANTO

Tämä tutkimus liittyy metsäteollisuuden ja Vesi- ja ympäristöhallinnon rahoittamaan projektiin "Happikemikaalien käyttöön perustuvan massanvalkaisun ympäristövaikutuksia". Projektin tavoitteena on ollut saada käsitys otsonin ja peroksidin käyttöön perustuvan valkaisun jätevesien ominaisuuksista ja ympäristövaikutuksista mahdollisimman monipuolisesti.

Valkaistun sulfaattimassan tuotannosta aiheutuvien jätevesien biologisia vaikutuksia on laajemmin selvitetty 1980-luvun alusta lähtien (Rosemarin ym. 1990, Lehtinen ym. 1991). Malliekosysteemitieteiden kehityksen taustana oli se, että yksilötasolla vaikutuksia kuvaavilla yksilajitesteillä ei yksinään voitu ennustaa aiheutuvia ympäristövaikutuksia. Todenmukaisemman tiedon saamiseksi oli hankittava ekosysteemin rakennetta ja toimintaa kuvaavaa tieteellistä aineistoa. Täten saadaan merkittävästi todellisempaa tietoa ja käytetyt testimenetelmät mahdollistavat sekä suorien että epäsuorien vaikutusten selvittämisen.

ESTHER-projektissa (Chemicals in the Aquatic Environment - Advanced Hazard Assessment) testattiin eräitä ekosysteemitestien vaihtoehtoja. Kokeiden tarkoituksena oli kehittää todenmukaisempia testisysteemejä verrattuna perinteisiin toksisuustesteihin. Eräs tutkituista menetelmistä oli litoraalin (rantavyöhykkeen) murtovesimalliekosysteemi.

Viimeaikainen tieteellinen kirjallisuus tuntee lisääntyvän määrän tutkimuksia, jotka ovat koskettelleet monimutkaisten vesiympäristöön liittyvien ja kokeellisesti hallittujen menetelmien kehittämistä (Landner ym. 1989; Crossland & LaPoint 1992; Cairns ym. 1992; Oviatt 1993). Tutkimuksissa on pyritty sijoittamaan luonnollisen ekosysteemin osia tai olosuhteita kokeellisiin olosuhteisiin (Landner 1988). Erilaisten malliekosysteemien rakennetta ja käyttökelpoisuutta on käsitelty aikaisemmissa selvityksissä (Lundgren 1985, Tana 1990).

Malliekosysteemiä, jota on hyödynnetty tässä happikemikaalien käyttöä tutkivassa projektissa, on menetelmien ja toistettavuuden suhteen lähemmin tarkastelu Landnerin ym. (1989) toimesta. Tarkastelusta käy mm. selville, että vertailualtaiden rinnakkaisuus oli hyvä noin 3 vuotta kestäneessä kokeessa. Systemin perustoimintoja on viime vuosina tutkittu mm. altistamalla malliekosysteemiä pelkästään ravinneaineille (nitraatti) sekä toisaalta jättämällä tämän ekosysteemin pääasiallisin leväkomponentti, rakkolevä, kokonaan pois systeemistä (Lehtinen ym. 1993, käsikirj.). Lisäksi menetelmää on kehitetty rinnan soveltavan tutkimustoiminnan kanssa, selvittämällä hiilen tasapainoa järjestelmässä. Tulokset näistä selvityksistä osoittavat, että malliekosysteemi-menetelmä voi avata uusia näkymiä altistuneiden ekosysteemien rakenteesta ja toiminnasta. Tämä koskee niin myrky- kuin rehevöittäviä vaikutuksia (Lehtinen ym. 1993, käsikirj.). Samanaikaisesti on voitu todentaa Odumin (1985) "stressatusta" ekosysteemistä kuvaamia ominaisuuksia.

Metsäteollisuudessa tapahtuneet prosessimuutokset ovat viime vuosien aikana olleet suuria ja merkittäviä. Metsäteollisuudessa suuntaus on kloorikemikaalien yhä pienempään käyttöön sulfaattimassan valkaisussa. Skandinaviassa ja Suomessa käytetään valkaisussa enää pieniä määriä kloorikaasua ja se on lähes kokonaan korvattu klooridioksidilla. Monissa tehtaissa on lisäksi suunnitelmat tai ne ovat jo osaksi siirtyneet klooridioksidin käytöstä peroksidin tai otsonin käyttöön valkaisussa.

Nyt tarkasteltavana olevan tutkimuksen tarkoituksena on ollut verrata malliekosysteemeissä niitä biologisia vaikutuksia, jotka aiheutuvat klooridioksidilla valkaistun massan (ECF) ja toisaalta otsonilla valkaistun massan (TCF) tuotannosta aiheutuvista valkaisu-jätevesistä. Toisaalta tämän tutkimuksen tuloksia verrataan aikaisempiin malliekosysteemeillä tehtyihin jätevesien vaikutustutkimuksiin. Tutkimukset on suoritettu makean veden malliekosysteemeissä Ympäristötutkijaryhmän toimipisteessä Ruotsin Frykstassa.

2 MALLIEKOSYSTEEMI JA TUTKIMUSTEN TARKOITUS

Malliekosysteemi voidaan määritellä yksinkertaistetuksi luonnollisen ekosysteemin kopioksi. Ekosysteemi muodostuu fyysisestä ympäristöstä, johon kuuluvat vesi, pohja (sedimentti ja kivet), veteen liuenneet aineet sekä mikro-organismit, kasvit ja eläimet. Aurinkoenergian, hiilidioksidin, veden ja kivennäissuolojen avulla muodostuu kasvialusta, joka toimii ravintona alimmalle kuluttajatasolle (primäärikuluttajat). Pedot eli toisen asteen kuluttajat muodostavat sekä määrällisesti että energien kannalta vain pienen osan systeemiä, mutta niiden merkitys primäärikuluttajien säätelyssä on merkittävä. Kuolleen orgaanisen aineksen l. detrituksen syöjät (mikro-organismit ja tietyt eläimet) toimivat lopullisina hajottajina, jolloin kivennäissuolat vapautuvat käytettäväksi uudelleen kasvien rakennusaineena.

Ekosysteemien monimutkaisuus ja monimuotoisuus vaihtelee suhteellisen yksinkertaisista järvi-ekosysteemeistä Itämeren ekosysteemeihin ja edelleen hyvin monimutkaisuuteen ja monimuotoisiin trooppisten merien ekosysteemeihin. Kokeellisten malliekosysteemien vaikeusaste ja suorittaminen on siten hyvin riippuvaista simuloitavan tai kopioitavan luonnon ekosysteemin monimutkaisuudesta.

- Malliekosysteemin mahdollisuudet ja rajoitukset verrattuna muihin testimenetelmiin

Ekotoksikologisilta testeiltä edellytetään yleisesti, että niiden avulla saadaan käyttökelpoista aineistoa ennustamaan kemiallisten yhdisteiden ja jätevesien kohtaloa ja vaikutuksia luonnon ekosysteemeissä. Oikein käytettynä tulee testien avulla voida arvioida ja yksilöidä kemikaalien tai jätevesien potentiaalisia ympäristövaikutuksia ennen kuin ne ilmenevät todellisissa ekosysteemeissä (Landner et al. 1989). Merkittävästä testimenetelmien kehittelystä huolimatta on edelleen aihetta kyseenalaistaa saadaanko niiden avulla vakuuttavia vastauksia eri aineiden ympäristövaarallisuudesta. Toisin sanoen tarjoavatko testimenetelmät mahdollisuuden arvioida ulkoiseen ympäristöön kohdistuvia vaikutuksia.

Valtaosa nykyisin sovellettavista vesistötoksikologisista testeistä, joita usein kutsutaan "ekotoksikologisiksi" testeiksi, on yhdellä lajilla tehtäviä lyhytaikaisia keinoekosysteemilaboratorio-olosuhteissa tehtäviä testejä. Nämä, myös kansainvälisesti standardoituna (OECD 1981) hyväksytyt testit, puoltavat paikkaansa tiettyjen rajoitettujen tavoitteiden saavuttamiseksi. Näistä testeistä saatujen tulosten soveltaminen luonnossa todella vallitseviin olosuhteisiin on vaikeata. Nykyisin tiedostetaan yleisesti, että pienimuotoisilla, yksittäisillä lajeilla tehdyillä laboratoriokokeilla ei saada riittävästi tietoa kemikaalien ja jätevesien vaikutuksista kokonaisten ekosysteemien rakenteeseen ja

toimintaan. Syyt tähän voidaan tiivistää seuraavalla tavalla (de Kock & Kuiper 1981; Lundgren 1985):

- Standardoiduissa laboratorikokeissa käytetään useinmiten pitoisuuksia, jotka poikkeavat luonnonolosuhteissa ympäristöön joutuvista pitoisuuksista. Nämä erot saattavat johtua:
 1. ympäristöön joutuvien myrkkyjen ja niitä simuloivien malliaineiden kemiallisen olomuodon muutoksista altistustilanteissa.
 2. eroista rutiininomaisten laboratoriotestien (usein 48 tai 96 tuntia) keston ja pysyvien ympäristömyrkkyjen luonnonolosuhteissa esiintyvien vaikutusaikojen välillä. Tämä on tärkeää varsinkin eliöille, joilla on pitkä elämänsykli.
 3. epätodellisen suurista myrkkypitoisuuksista helposti mitattavien vaikutusten aikaansaamiseksi (esim. LC 50 arvot). Luonnossa subletaaleilla vaikutuksilla paljon alhaisemmissa pitoisuuksissa saattaa kuitenkin olla merkittäviä seurauksia.
- Ekologisten vaikutusten havainnointi rutiinomaisissa laboratorikokeissa on mahdotonta, koska koeolosuhteet eivät vastaa luonnonolosuhteita. Tämä on erityisen selvää koska
 1. testieliöiden valinta rajoittuu muutamiin helposti laboratorio-olosuhteissa selviytyviin lajeihin,
 2. käytännöllisesti katsoen kaikki ekologisesti tärkeät vuorovaikutukset, sekä bioottiset että abioottiset, kuten myös käyttäytymismallit eivät tule huomioon otetuiksi.

Useimmat kemikaalien ja jätevesien ympäristövaikutusten arviointiin liittyvät tutkimukset ovat käsitelleet tai käsittelevät biokemiallisia tai fysiologisia vaikutuksia kudus- ja yksilötasolla tai pelkästään akuutteja letaalivaikutuksia. Tällainen toksikologinen tutkimus on tärkeää erilaisten vaikutusmekanismien ymmärtämiseksi ja puoltaa siten paikkaansa. Monet tutkijat ovat kuitenkin painottaneet, että tämä on johtanut puutteellisuuksiin ja yksipuolisuuteen tiedoissamme kemikaalien ja jätevesien todellisista ympäristövaikutuksista. Tutkimuksia tulisi enemmän suunnata ekotoksikologiaan ja ekosysteemeihin sekä pyrkiä soveltamaan jo olemassa olevaa tietoa ennustettaessa luonnonekosysteemeissä tapahtuvia muutoksia ja vaikutuksia (Macek 1982).

Erilaisilla ja eri muotoisilla malliekosysteemeillä tehtävät tutkimukset asettavat monia kriittisiä kysymyksiä huomioitavaksi ja vastattavaksi:

Tuleeko testisysteemit pystyttää tutkimuksiin kemikaalien leviämisestä ja muuntumisesta, kemikaalien vaikutuksista vai kummastakin?

Tutkitaanko vaikutuksia yhdyskunta- ja ekosysteemitasolla, eli kuinka monta eri trofiatasoa pystytettävän systeemin tulee sisältää?

Mitkä ympäristön osat tai osasysteemit tulee sisällyttää tutkimuksiin mukaan: pelaaginen osa (ulappa alue) vai pohja (benthos), rantavyöhyke vai syvempien alueiden pohja?

Tuleeko testisysteemit rakentaa keinotekoisesti laboratorioon vai koostumaan syste-

meistä, jotka siirretään tai rajataan emosysteemistä?

Mikäli systeemit muodostetaan siirtämällä tai rajaamalla emosysteemi, tuleeko ne eristää kokonaan emosysteemistä kokeiden aikana vai tuleeko niiden olla jatkuvassa yhteydessä toisiinsa esim. veden vaihtumisen kautta?

Tuleeko valaistuksen, lämpötilan, virtausten ym. olla vakioituja vai tuleeko niiden noudattaa luonnossa tapauhtuvia vaihteluita?

Mikä on testisysteemin koko (mikrokosmos, mesokosmos) ja kuinka kauan systeemejä altistetaan?

Mitkä ominaisuudet ovat tärkeimpiä: systeemin todellisuus vai sen toistettavuus ja mitkä optimaaliset yhdistelmät ovat mahdollisia?

Tuleeko testisuureita valita niin, että niitä voidaan käyttää sekä testisysteemeissä että kenttäolosuhteissa ts. todisteelliset pyrkimykset?

Edellä esitettyihin kysymyksiin ei ole mitään yksinkertaisia suoria vastauksia. Vaihtoehtoja ei liene kovinkaan monta, jos testisysteemin pyrkimyksenä on kehittää kokeellinen menetelmä, jolla tuotetaan tarkoituksenmukaista tietoa ennustamaan jätevesien leviämistä, muuntumista sekä ekosysteemivaikutuksia todenmukaisesti luonnonekosysteemeissä (Lundgren 1985).

Litoraalin (rantavyöhykkeen) malliekosysteemit muodostetaan tavallisimmin siirtämällä osa litoraalista siihen kuuluvine kasvi- ja eläinkuntineen maalle pystytettyihin altaisiin (Bokn ym. 1981; Notini ym. 1977; Kitchen 1979). Nämä veden läpivirtausperiaatteella toimivat systeemit ovat verraten vakaita ja kokeet voivat jatkua ympäri vuoden. Tämä mahdollistaa hitaammin ilmenevien vaikutusten havainnoinnin sekä toisaalta ekosysteemin tutkittavalle yhdisteelle herkemmät ajanjaksot ja vuodenaajat.

Viime aikoina on murtovesien malliekosysteemeja kehitetty myös makean veden olosuhteisiin. Ravinneköyhät makean veden systeemit on valittu siksi, että ne monella tavoin ovat kuormitukselle ja häiriöille herkempiä kuin ravinnerikkaammat systeemit murto- ja merivedessä. Lisäksi monet pohjoismaiden massatehtaista muun teollisuuden tavoin sijaitsevat makean veden vesistöjen varrella.

Makean veden malliekosysteemeillä työskentely on hankalampaa verrattuna murtovesisysteemeihin, joilla on yhtenäinen rakkolevävyöhyke, jonka osia suhteellisen helposti voidaan siirtää malliekosysteemialtaisiin. Makean veden ekosysteemit ovat vähemmän yhteneviä ja sisältävät kasveja, jotka usein ovat juurtuneita pohjasedimenttiin ja vaativat erillistä istuttamista malliekosysteemialtaisiin. Murtovesisysteemeissä rakkolevät voidaan helposti siirtää sen kiven kanssa, johon rakkoleväyksilöt ovat kiinnittyneet. Lisäksi ioniköyhällä makealla vedellä on vähäisempi puskurointikyky erilaisia ja -asteisia fyysisiä ja kemiallisia vaikutuksia vastaan. Makean veden ravinneköyhän rantavyöhykkeen (litoraali) biomassa tilavuusyksikköä kohden on myös pienempi kuin vastaavassa murtovesisysteemeissä. Makean veden malliekosysteemeissä on kuitenkin voitu osoittaa voitavan tehdä soveltuvia ja vastaavanlaisia kokeita kun mainitut poikkeavuudet ja vaikeuttavat olosuhteet riittävästi huomioidaan (Bohman 1988).

Malliekosysteemien avulla voidaan siten päästä hyvin lähelle todenmukaisia vai-

kutuksia. Taloudelliset ja käytännön rajoitukset voivat kuitenkin estää suurimuotoisten malliekosysteemien käytön esim. kemikaalien ympäristövaikutusten arvioinnissa. Kemiaallisia yhdisteitä ei esim. ole mahdollista testata useammassa pitoisuudessa annosvasteisuuden löytämiseksi. Todenmukaisuudesta tinkiminen lisäisi kylläkin rinnakkaisten altaiden määrää, mutta mahdollisimman todenmukaiset testisysteemit ovat oleellisia, jos tuloksia aiotaan käyttää ennustamaan luonnon ekosysteemeissa odotettavia vaikutuksia. Todenmukaiset malliekosysteemit soveltuvat hyvin myös kemikaalien muuntumisen ja kulkeutumisen selvittelyyn.

Esimerkiksi kemikaalien hajoamista ja esiintymistä eri trofiatasoilla voidaan seurata ja samalla tunnistaa ekosysteemin mahdollisia "avainmekanismeja" ja "heikkoja lenkkejä". Populaatiotasolla tapahtuvien vaikutusten lisäksi voidaan analysoida vaikutuksia yhteisö- ja ekosysteemitasolla. Näihin kuuluvat toissijaiset, kilpailusta, predaatiosta ja muista vuorovaikutuksista aiheutuvat vaikutukset samoin kuin muutokset energiavirroissa ja ravinnesuolojen dynamiikassa. Suuret (mesokosmos) malliekosysteemit omaavat lisäksi edellytyksiä, joita voidaan käyttää varmentamaan tietokonemallien ennusteita.

3 AINEISTO JA MENETELMÄT

3.1 Tutkitut jätevedet

Tutkittavat jätevedet olivat ECF- [ADE(OP)DED] ja TCF-massan [ZAE(OP)A₂E_pA] tuotannosta aiheutuvia valkaisu-jätevesiä. Kummassakin tapauksessa jätevedet tutkittiin ennen ja jälkeen pilot-mittakaavaista biologista puhdistusta. Puuraaka-aineena oli molemmissa tapauksissa koivu. Jätevedet kerättiin kesäkuun 1993 alussa ECF- ja TCF-ajojen yhteydessä 1 m³:n kokoisiin säiliöihin ja säilytettiin viileässä (2 vrk) kuljetukseen asti. Välittömästi kuljetuksen jälkeen vedet siirrettiin 30 L:n astioihin ja pakastettiin. Annostelun yhteydessä sulatettiin aina tarpellinen määrä vettä pumpattavaksi malliekosysteemialtaisiin. Tutkittavat jätevedet testattiin kahdessa eri laimennoksessa:

HD = high dose, 400ertainen laimennus (0,25 %)
LD = low dose, 2000ertainen laimennus (0,05 %)

Laimennuksen ja annostelun yhteydessä huomioitiin prosessin todellinen vedenkulutus normalisoituna 50 m³/ tonni massaa. Tämä johtuu siitä, että myös aikaisemmat malliekosysteemikokeet on tehty vastaavalla normalisoidulla vedenkulutuksella ja näin ollen tulokset ovat vertailukelpoisia. Jätevesistä käytetään tässä tutkimuksessa seuraavia merkintöjä:

EIL = ECF ennen puhdistusta 2000 x laimennus
EIH = ECF ennen puhdistusta 400 x laimennus
EUL = ECF puhdistuksen jälkeen 2000 x laimennus
EUH = ECF puhdistuksen jälkeen 400 x laimennus

TIL = TCF ennen puhdistusta 2000 x laimennus
TIH = TCF ennen puhdistusta 400 x laimennus
TUL = TCF puhdistuksen jälkeen 2000 x laimennus

TUH = TCF puhdistuksen jälkeen 400 x laimennus

Puhdistuksen jälkeiset jätevedet testattiin myös tämän "happikemikaali"-projektin biotestiosassa. Näistä vesistä on niissä testeissä käytetty seuraavia koodeja:

ECF-ko-V_w-P = EU 1. ECF puhdistuksen jälkeen

TCF_{pz}-ko-V_w-P = TU 1. TCF puhdistuksen jälkeen

Valkaisimon vedenkulutus ECF ajon yhteydessä oli 25 m³/s ja TCF ajon yhteydessä 16 m³/s. Nämä vedenkulutusmäärät huomioiden on laskettu jätevesien kuormitusparametrien teoreettiset arvot malliekosysteemeissä sekä todelliset laimennusolosuhteet.

3.2 Malliekosysteemin kuvaus

Malliekosysteemin rakenne perustuu alunperin Notini ym. (1977) esittämään periaatteeseen. Malliekosysteemialtaat koostuvat ulkona sijaitsevista maalle pystytetyistä 8 m³:n altaista. Niiden syvyys on 1 m ja ne on sisäpuolelta vuorattu polyetyleenipussilla. Altaisiin on jatkuva makean veden virtaus (2,8 l/min) ja veden viipymä altaissa on keskimäärin 2 vuorokautta. Vesi pumpataan 5 metrin syvyydestä tutkimusaseman edustalla olevasta oligotrofisesta järvestä ja se johdetaan altaisiin tasausaltaan kautta. Kokeiden alussa pohjat peitetään puhtaalla orgaanisesta aineesta ja eliöistä vapaalla hiekalla. Hiekan kokonais-määrä allasta kohden on 240 l, joka muodostaa 3-4 cm paksun sedimentti-kerroksen. Altaisiin luodut ekosysteemit saivat tasaantua ja vakiintua kahden viikon ajan ennen altistusten aloittamista. Koejärjestelyt on esitetty kuvassa 1. Kokeissa käytettiin kaikkiaan 11 allasta, joista 8:aan johdettiin jätevesiä ja kolme toimi kontrollialtaina, joihin johdettiin puhdasta järvivettä. Altistus aloitettiin 26.7.1993 ja se päättyi 12.11.1993. Myöhäinen aloittamisajankohta johtui kokeiden myöhäisestä toteuttamispäätöksestä.

Vesikasvit poikkeavat toisistaan elintapojensa puolesta ja metsäteollisuuden jätevedet saattavat siten vaikuttaa eri tavoin eri lajeihin. Tästä syystä malliekosysteemeihin sijoitettiin elintavoiltaan erilaisia kasveja mahdollisten poikkeavien vaikutusten selvittämiseksi. Vesikasvit kerättiin juurineen tutkimusaseman yläpuolisesta järvestä. Kasvit asetettiin lajeittain puhdasta hiekkaa sisältäviin purkkeihin, jotka sijoitettiin malliekosysteemialtaiden pohjalle. Purkit sijoitettiin kaikissa altaissa samaan kohtaan allasta. Seuraavat kasvilajit sijoitettiin malliekosysteemialtaisiin:

Lyhytvartiset kasvit:

Nuottaruoho	(<i>Lobelia dortmanna</i>);	20/allas, 40 g/allas
-------------	-------------------------------	----------------------

Pitkävartiset kasvit:

Tähkä-ärviä	(<i>Myriophyllum spicatum</i>);	300 g/allas
Vihvilä	(<i>Juncus supinus</i>);	25 g/allas
Ahvenvita	(<i>Potamogeton perfoliatus</i>)	30 g/allas

Kelluntalehtiset:

Ulpukka	(<i>Nuphar luteum</i>);	70 g/allas
Keihilehti	(<i>Sagittaria sagittifolia</i>);	30 g/allas

Sekovartiset:

Iso näkinparta	(<i>Fontinalis antipyretica</i>);	600 g/allas
Näkinpartaislevä	(<i>Nitella sp</i>);	150 g/allas

Näiden lisäksi altaisiin kerääntyi sisääntulevan veden mukana tietty määrä leviä päällyskasvuston muodossa. Kussakin malliekosysteemialtaassa oli altistuksen alussa biomassaltaan sama määrä vesikasveja l. 1,2 kg/allas. Lisäksi sijoitettiin muoviverkkoon kiinnitettynä yksittäisiä ärviä- ja näkinpartayksilöitä mahdollistamaan näiden lajien pituuskasvun mittausta.

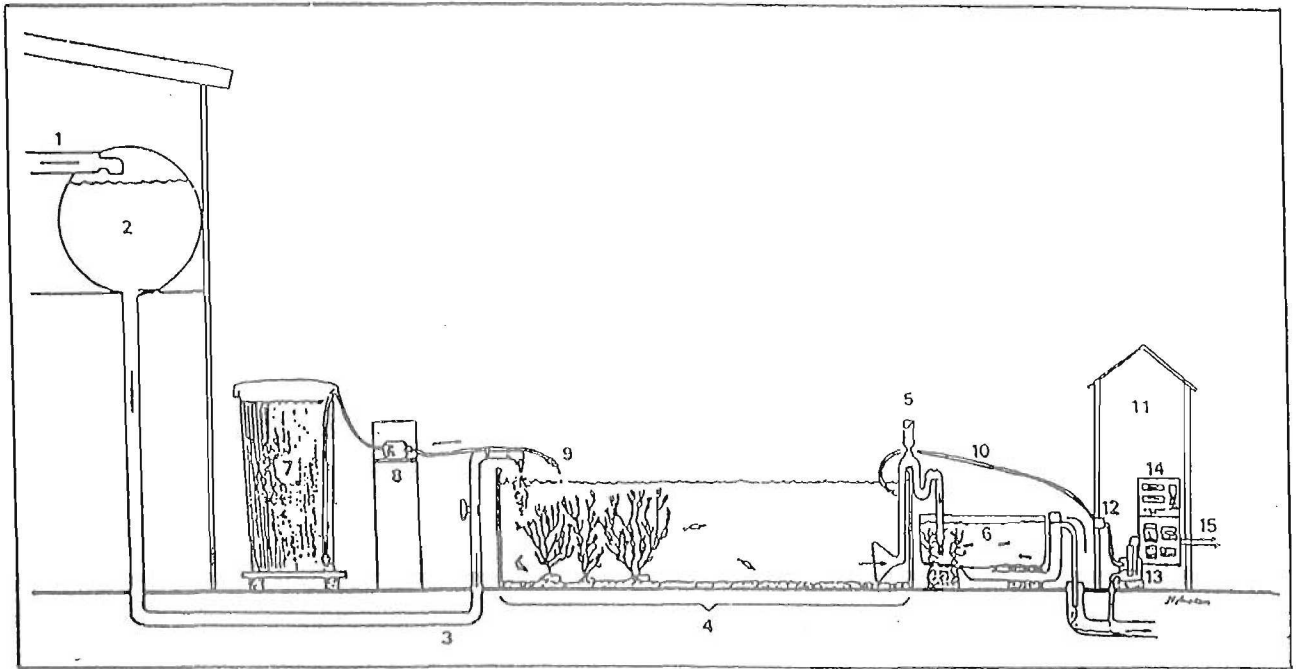
Jokaiseen malliekosysteemialtaaseen laitettiin kasvien lisäksi kolme eri lajia selkärangattomia eläimiä sekä kaloja. Selkärangattomat edustavat ravinnonkäytöltään erilaisia eliöitä. Järvisimpukat (*Anodonta cygnea*) keräävät ravintonsa suodattamalla suuria määriä vettä ja niihin voi siksi kertyä mahdollisia toksisia yhdisteitä. Vedessä esiintyvällä planktonilla ja kiintoaineella on vaikutusta näihin simpukoihin, mutta vaikutus on myös vastavuoroinen. Järvisimpukoita laitettiin kunkin altaan pohjalle 11 kappaletta.

Hajottajia edustavana eliölajina käytettiin vesisiiraa (*Asellus aquaticus*). Tämä eläin käyttää ravintonaan kuollutta orgaanista ainesta ja vaikuttaa sen muuntamiseen ja paluuseen ravinnekiertoon. Orgaaninen kuormitus suosii eräissä tapauksissa tätä lajia, mutta se on suhteellisen herkkä leviin tai pinnoille absorboituville myrkyllisille yhdisteille. Vesisiirat asetettiin erityisille, noin 1 cm välein, päällekkäin oleville levyille (levynoudin), jossa ne saivat muodostaa oman yhteisön. Jokaiseen altaaseen laitettiin 20 vesisiiraa.

Päällyskasvustoa ravintonaan käyttävää eliötä altaissa edusti limakotilo (*Lymnea peregra*). Tämän eläimen pääasiallisena ravintona ovat levät. Laji on altis päällyskasvuston tuotannolle ja lajikoostumukselle, mutta suurina määrinä esiintyessään tämä laji voi myös vaikuttaa leväyhteisöön. Kotiloita laitettiin kaikkiin malliekosysteemialtaisiin 5 kappaletta suuria yksilöitä siinä toivossa, että ne lisääntyisivät altistuksen aikana.

Ilman kautta ja sisääntulevan veden mukana altaisiin asettui edellisten eläinten lisäksi mm. surviassääsken (*Chironomidae*), päiväperhosten (*Ephemera*), vesiperhosten (*Trichoptera*) ja sudenkorentojen (*Odonata*) toukkia sekä harvasukamatoja (*Oligochaeta*). Sisääntulevan veden mukana kolonisoitui lisäksi kasvi- ja eläinplanktonia.

Pohjaeläinten lisäksi malliekosysteemialtaisiin laitettiin jokaiseen 30 mutua (*Phoxinus phoxinus*). Nämä vapaasti uivat kalat käyttävät ravinnokseen pohjaeläimiä.



- | | |
|------------------------|---------------------------|
| 1. sisääntuleva vesi | 9. jätevesiannostelu |
| 2. tasausallas | 10. letku mittauskammioon |
| 3. vesiputki altaisiin | 11. mittaushuone |
| 4. malliekosysteemi | 12. magneettiventtiili |
| 5. kaasuansa | 13. mittauskaivo |
| 6. kirjolohiallas | 14. mittarit ja tietokone |
| 7. jätevesitankki | 15. monitori+kirjoitin |
| 8. kalvopumppu | |

Kuva 1. Kaavakuva malliekosysteemistä.

3.3 Näytteenotto

Malliekosysteemin perustuotantoa seurattiin automatisoidulla mittausjärjestelmällä mittaamalla altaista poistuvan veden happipitoisuus, pH ja lämpötila sekä valaistuksen määrä kerran tunnissa altaista kohden. Järjestelmä on tietokoneohjattu ja mittaustuloksia verrattiin sisääntulevan veden vastaaviin arvoihin. Näiden muuttujien avulla voitiin arvioida ekosysteemin kokonaistuotanto ja hengitys. Laimentamattomista jätevesistä analysoitiin mm. ravinnesuolat ja orgaaninen aines. Sisääntulevasta vedestä sekä malliekosysteemialtaista poistuvasta vedestä otettiin kuukausittain näytteet (1 L) ravinneanalyysyä varten. Näytteet säilöttiin pakastettuina analysointiin asti. Pilot käsiteltyjen vesien kemiallinen karkaterisointi tehtiin KCL:ssa.

Altaissa olevia eläimiä ja kasveja tarkkailtiin päivittäin. Kasvien biomassaa mitattiin ennen ja jälkeen altistuksen. Nuottaruohon, ison näkinparran ja ärviän osalta tehtiin lisäksi epäsuoria tuotanto- ja kasvumittauksia. Nuottaruohon lehtien tuotantoa tutkittiin laskemalla lehdet ja jakamalla ne kolmeen ryhmään: normaalit lehdet, nuoret uudet lehdet ja vanhat lehdet. Tämä tarkastelu tehtiin käynnistysvaiheen lisäksi kolmesti altistuksen aikana kaikille kunkin altaan 20:lle yksilölle. Ison näkinparran ja ärviän pituuskasvu mitattiin muoviverkkoon kiinnitetyistä yksilöistä.

Kasvi- ja eläinplankton määritettiin altaista otetuista kokoomanäytteistä. Viitenä eri

ajankohtana otettiin 4 x 2 litran näyte kustakin altaasta ja näytteet suodatettiin 25 µm siivilän läpi kasviplanktonin määrittystä varten. Vastaavalla tavalla kerättiin vesinäytteet, jotka suodatettiin 100 µm siivilän läpi eläinplanktonin määrittystä varten. Kasviplanktonnäytteet säilöttiin Lugolin liuokseen ja eläinplanktonnäytteet 4 %:een formaliniin. Tällainen näytteenotto mahdollistaa planktonyhteisöjen vertailun, mutta se ei anna täysin tarkkaa kuvaa kasviplanktonin koostumuksesta, koska pienimmille lajeille, nk. ultraplanktonille, näytteenotto ei ole aivan tarkka.

Päällyskasvustoleviä eli epifyyttejä tutkittiin asettamalla 20x20 cm muovilevyjä roikkumaan altaan yli pingoitettuun naruun. Muovilevyt olivat samaa muovia kuin altaiden seinämät. Muovilevyistä mitattiin päällyskasvuston määrä (biomassa). Altistuksen päättyessä otettiin myös näytteet altaiden seinämistä päällyskasvuston määrittämiseksi.

Selkärangattomia eläimiä tutkittiin kahdella tavalla, osaksi keinotekoisilla alustoilla ja osaksi pohjanäytteiden avulla. Keinotekoisena alustana käytettiin nk. levynoudinta tai monilevyä (Hester-Dendy Multiplate Samplers), jotka koostuvat 8:sta 10x 10 cm kokoisesta kovalevystä, jotka on asetettu päällekkäin vaihtelevin, mutta standardioiduin välein. Levynoudimet sijoitettiin altaisiin, jotta eläimet voisivat kolonisoitua levyjen väliin, ja näin saadut näytteet olisivat vertailukelpoisia eri altaiden välillä. Aikaisemmat tutkimukset ovat osoittaneet, että menetelmä hyvin vastaa biologisia olosuhteita ja soveltuu vaikutustutkimuksiin (Wiederholm ym. 1983). Kuhnkin altaaseen asetettiin 3 levynoudinta ja näytteet otettiin kahdesti altistuksen aikana.

Altistuksen päättyessä otettiin kustakin altaasta 8 pohjanäytettä pohjaeläinten tutkimista varten. Pohjanäytteiden koko oli noin 0,011 m² per allas. Näytteet värjättiin bengalinpunalla ja huuhtelun ja siivilöimisen jälkeen eläimet määritettiin.

Malliekosysteemialtaissa altistuksen lopussa olleet mudut kerättiin talteen kun veden pinta oli laskettu muutamaan cm:iin. Kalojen määrä laskettiin, niiden pituus ja paino mitattiin, jonka jälkeen ne säilöttiin pakastettuina mahdollisia myöhempiä analyysejä varten. Mutujen kuntokertoimet laskettiin.

3.4 Mittausmenetelmät

Malliekosysteemin perustuotanto ja hengitys on laskettu poistoveden happipitoisuuden, pH:n ja lämpötilan jatkuvien tunnin välein tapahtuneiden mittausten perusteella. Epäorgaanisen hiilen kokonaispitoisuus altaiden poistovedessä on laskettu pH:n ja lämpötilan perusteella seuraavasti:

$$C_T = ([Alk.] - [OH^-] + [H^+]) / (\alpha - 2\alpha)$$

Alkaalisuus [Alk.] Frykenin vedessä on n. 0.07 mekv/l = 10⁻⁵ mol/l, eikä perustuotanto tai hengitys normaalisti muuta sitä.

$$[H^+] = 10^{(-pH)}$$

$$[OH^-] = 10^{-(14-pH)}$$

$$\alpha = 1 / ([H^+] / K_1 + 1 + (K_2 / [H^+]))$$

$$\alpha = 1/([H^+]^2/K_1K_2) + ([H^+]/K_2) + 1$$

Happivakiot K_1 ja K_2 ovat lämpötilasta riippuvia ($10^{-pK_1} = 6,646$; $pK_2 = 10,49$) ja tämä riippuvuus saadaan taulukkoarvoja interpoloimalla.

Järviveden epäorgaanisen hiilen määrässä tapahtuu vuorokautista vaihtelua, joka heijastuu pH:n muutoksena. Auringonvalo lisää kasvien perustuotantoa, jolloin veden hiilipitoisuus vähenee ollen minimissä iltapäivällä. Hiilipitoisuus lisääntyy yöllä, jolloin tapahtuu vain hengitystä, saavuttaen maksimiarvon aamulla. Happipitoisuudella on vastaavanlainen vuorokausivaihtelu, mutta minimiarvo saavutetaan aamulla ja maksimiarvo iltapäivällä.

Vuorokautinen hiilen nettotuotanto on tässä yhteydessä laskettu hiilen kulutuksena ts. epäorgaanisen hiilen minimi- ja maksimipitoisuuksien välisenä erona. Hengitys tuntia kohden on puolestaan laskettu aamuyön lisääntyvien epäorgaanisen hiilipitoisuuksien regressiosta. Tämä hengitysnopeus on sen jälkeen kerrottu 24:llä vertailukelpoiseksi nettotuotannon vuorokausiarvojen kanssa. Tässä yhteydessä oletetaan siis, että hengitys on yhtä suuri valoisana ja pimeänä aikana. Samanlaiset laskelmat on tehty hapentuotannosta ja -kulutuksesta mitatuista happipitoisuuksista.

3.5 Kalafysiologia

Kalafysiologisissa kokeissa käytettiin juveniileja (ei sukkupysä) kirjolohia (*Oncorhynchus mykiss*), joiden keskipaino altistuksen alussa oli 107,7 g. Kaloista noin 90 % oli naaraita. Kalat oli hankittu kaupalliselta kalankasvattajalta, joka kuuluu valtakunnallisen kalatautitarkkailun piiriin. Kalat sijoitettiin kuljetuksen jälkeen sattumanvaraisesti tilavuudeltaan 500 l:n koealtaisiin, jotka oli kytketty varsinaisten malliekosysteemiäntaiden poistoveteen (Kuva 1) Kirjolohialtaiden vesitys toimi läpivirtausmenetelmällä ja veden virtaus oli 2,8 l/min antaen viipymäksi 3 tuntia. Kirjolohialtisiin oli järjestetty ilmastus koko altistuksen ajaksi. Altistus alkoi syyskuun 13 päivänä ja se kesti kaikkiaan 8 viikkoa. Näytteet otettiin alussa (pituus, paino, hematologia) sekä 2 ja 8 viikon altistuksen jälkeen. Altistuksissa käytettiin vain yhtä kontrolliryhmää ja taulukossa 1 on esitetty kirjolohialtistuksessa analysoidut suureet.

Koekalat saivat sopeutua altistusolosuhteisiin noin 2 viikkoa ennen varsinaisen jätevesiannostelun aloittamista. Tänä aikana kala-altaat oli kytketty suoraan puhteen veteen. Kahden sopeutumisviikon jälkeen kala-altaat kytkettiin malliekosysteemiäntaiden poistoveteen.

Altistuksen aikana koekaloja ei kuollut missään ryhmässä. Altistuksen aikana kaloja ruokittiin samalla määrällä rehua joka päivä. Rehua annettiin kahden ensimmäisen viikon aikana 1 % kalojen lähtöpainosta ja kahden altistusviikon jälkeen 0,5 % kalojen lähtöpainosta jokaista allasta kohden.

Kalafysiologisissa tutkimuksissa käytettiin samoja näytteenotto- ja analyysimenetelmiä kuin aiemmissakin malliekosysteemitutkimuksissa (Lehtinen ym. 1992; Lehtinen ym. 1993)

Kirjolohikokeissa tutkittujen fysiologisten parametrien keskiarvojen eron tilastollinen

merkitsevyys kontrollikalojen ja altistettujen kalojen välillä testattiin Student's t-testillä käyttäen Cochranin korjauskerrointa. Tilastolliset merkitsevyydet olivat:

*** = $P < 0.001$; ** = $P < 0.01$; * = $P < 0.05$

Taulukko 1. Kirjolohialtistuksessa 2 ja 8 viikon altistuksen jälkeen analysoidut parametrit.

Ravinnon kulutus	
Ravintokerroin	
Morfometria	Hematologia
Pituus	Hematokriitti(Hct)
Paino(kokonais,somaattinen)	Hemoglobiini (Hb)
Kuntokerroin(paino/pituus ³ x100)	Punasolujen määrä (RBC)
Maksan paino	Punasolujen esiasteet *
	(ImmRBC)
	MCHC, MCH, MCV
	Leukokriitti (Lct) *
Maksan aineenvaihdunta	Valkosolujen määrä (WBC)*
Maksan somaattinen indeksi (LSI)	Lymfosyytit *
Maksan glykogeeni *	Granulosyytit *
Maksan lipidit *	Trombosyytit *
EROD (transformaatio entsyymi) *	
UDP-GT (konjugaatio entsyymi) *	
Sappineste	Kudosvaurioita kuvaavat
Kolesteroli *	entsyymit plasmassa
Konjugoituneet kloorifenolit *	ASAT
Konjugoituneet hartsihapot *	ALAT
Konjugoituneet rasvahapot *	
Maksan histologia *	

* näytteet vain 8 altistusviikon jälkeen

4 TULOKSET

4.1 Jätevesissä esiintyvien yhdisteiden aiheuttama kuormitus

Tutkittujen jätevesien sisältämä orgaaninen aines ja ravinnesuolapitoisuudet on esitetty taulukossa 2. Näiden yhdisteiden vastaavat teoreettiset pitoisuudet malliekosysteemialtaissa on esitetty taulukossa 3. Taulukossa 4 esitetään laimennus- ja vertailuvetenä käytetyn järveden kemiallinen karakterisointi.

Taulukko 2. Tutkimuksissa käytettyjen jätevesien kemiallisten analyysien tulokset.

		EI ECF ennen pilot	EU ECF pilotpuhd	TI TCF ennen pilot	TU TCF pilotpuhd.
COD	mg/l	1500	1000	1800	550
BOD ₇	mg/l	340	58	740	62
TOC	mg/l	660	420	790	220
Kiintoaine	mg/l	66	54	113	21
Väri	mg Pt/l	1300	1400	300	400
AOX	mg/l	41	30	0,9	0,6
Tot-P	mg/l	1,6	0,9	2,1	0,2
Tot-N	mg/l	5,2	3,9	9,4	5,2
Hartsihapot	mg/l	0,8	0,5	0,1	0,1
Rasvahapot	mg/l	10,1	4,3	6,5	0,3
Kloor.org yhd.	mg/l	0,2	0,05	ND	0,01
Na	mg/l	860	1000	800	810
Ca	mg/l	50	53	55	53
K	mg/l	8,7	6,9	3,3	2,6
Cl	mg/l	760	790	23	36
SO ₄	mg/l	322	594	1100	1100
ClO ₃	mg/l	300	224	3,0	1,8
pH		6,3	7,4	5,9	7,4

ND = ei havaittu

Laimennusolosuhteet ja vedenkäyttö huomioiden on COD kuormitus suurempi ECF-vesille altistetuissa malliekosysteemeissä verrattuna TCF-vesille altistettuihin malliekosysteemiin. Suurin ero on pilot-käsiteltyjen vesien välillä, kun ECF-vesi aiheuttaa yli kaksinkertaisen COD kuormituksen TCF veteen verrattuna.

Orgaanisen aineen pitoisuudet olivat käsittelemättömässä TCF-jätevedessä suuremmat kuin vastaavassa ECF-jätevedessä. Orgaanisen aineen reduktio käytetyssä pilot-mittakaavaisessa aktiivilietelaitoksessa oli kuitenkin parempi TCF-jäteveden osalta, jonka seurauksena käsitellyn jäteveden pitoisuudet olivat pienemmät kuin vastaavat ECF-jäteveden pitoisuudet. Esimerkiksi COD-reduktio oli puhdistuslaitoksessa TCF-jätevedelle 70 %, mutta ECF-jätevedelle vain 33 %. Molempien jätevesien väri lisääntyi pilot-käsittelyn aikana.

Klooridioksidin käyttö ECF valkaisussa aiheutti mm. kloridin, kloraatin ja kloorattujen orgaanisten yhdisteiden suuremmat pitoisuudet tämän prosessin jätevedessä verrattuna TCF-jäteveteen. Käsitellyssä TCF-jätevedessä todettiin kuitenkin useita kloorifenolisia yhdisteitä. Tähän saattaa olla eräänä selityksenä se, että pilotissa käytetty liete oli peräisin tehtaan varsinaisesta aktiiviliete-laitoksesta, johon on johdettu klooridioksidivalkaisusta peräisin olevia jätevesiä.

Taulukko 3. Jätevesien kuormitusparametrien teoreettiset pitoisuudet malli-ekosysteemialtaissa.

	ECF EIL EIH	ECF EUL EUH	TCF TIL TIH	TCF TUL TUH
Laimennus	4000-800	4000-800	6250-1250	6250-1250
COD µg/l	370-1800	250-1200	290-1500	88-450
BOD µg/l	86-430	14-72	120-930	10-51
TOC µg/l	160-820	100-530	120-660	36-180
Kiintoaine µg/l	16-82	14-68	18-90	3-17
Fosfori Tot-P µg/l	0,4-2,0	0,2-1,1	0,3-1,7	0,03-0,2
Typpi Tot-N µg/l	1,3-6,5	0,9-4,8	1,5-7,8	0,8-4,3
Väri mg Pt/l	0,2-0,8	0,2-1,1	0,03-0,14	0,05-0,24
Kloraatti µg/l	75-370	56-280	0,5-2,4	0,3-1,4
AOX µg/l	10-51	7,5-38	0,1-0,7	0,1-0,5

Kuormituskuva muuttuu kuitenkin hieman toisenlaiseksi, kun verrataan jätevesien eri yhdisteiden teoreettisia pitoisuuksia malliekosysteemialtaissa laimennusvetenä käytetyn järviveden vastaaviin pitoisuuksiin (Taulukko 3). Tämä vertailu osoittaa, että COD kuormitus on suhteellisen marginaalinen, noin 10 %. Sama asia koskee myös useimpia muita kemiallisia muuttujia BOD₇ ja fosforia lukuunottamatta. Käsittlemättömän TCF-jäteveden (TIH) aiheuttama teoreettinen BOD-lisäys allasveteen on noin 60 %. Vastaava BOD-lisäys käsittlemättömän ECF-veden (EIH) kautta oli noin 40 %. Käsiteltujen vesien BOD-lisäykset olivat 7 % (EUH) ja 5 % (TUH).

Yksinkertainen vertailu BOD₇ ja COD välillä osoittaa lisäksi, että TCF-jätevedessä olevat orgaaniset yhdisteet ovat selvästi helpommin hajoavia kuin vastaavat ECF-jäteveden yhdisteet (BOD₇/COD suhde: TI=41%, EI=23%, TU=11%, EU=6%). Tätä olettamusta tukee myös pilot-puhdistuksessa tapah-tunut COD-reduktio, joka on laskettu taulukon 2 esittämien tulosten perusteella. COD-reduktio on selvästi suurempi TCF-jätevedellä (70%) kuin ECF-jätevedellä (33%). Nämä luvut ovat yhtenevät puhdistustehoa kuvaavien lukujen kanssa raportissa, joka on laadittu Wisaforestin tehtaalla Pietarsaareissa tehdystä pilot-koeajosta.

Fosforikuormitus oli, johtuen lähinnä pienemmästä laimennuksesta, suurempi ECF-vesille altistetuissa altaissa verrattuna TCF-vesille altistettuihin altaisiin. Käsittlemättömien vesien suhteen tämä ero ei ollut niin merkitsevä kuin käsiteltujen vesien osalta, jossa ECF-vesien fosforikuormitus oli noin viisinkertainen TCF-veisiin verrattuna. Käsittlemätön ECF-vesi (EIH) lisäsi teoreettisesti malliekosysteemialtaan veden fosforipitoisuutta noin 10 %:lla järviveteen verrattuna. Muiden testattujen vesien osalta jätevesien mukana tullut fosforilisäys oli vain marginaalinen.

Typpipitoisuudet olivat suuremmat TCF-vesissä, mutta prosessin aikainen vedenkäyttö huomioiden muodostuivat laimennusolosuhteet sellaisiksi, että altaisiin jätevesien mukana tulleet typpipitoisuudet eivät merkittävästi poikenneet eri altaiden välillä. Jätevesien mukana tullut typpilisäys malliekosysteemialtaisiin oli noin 1 %:n luokkaa eli täysin marginaalinen.

Jätevesistä analysoidut metallipitoisuudet olivat sitä suuruusluokkaa, että laimennusve-

tenä käytetyn järviveden vastaaviin pitoisuuksiin verrattuna niiden aiheuttama kuormitus malliekosysteemialtaisiin oli vähäinen.

Yhteenvedonomaaisesti voidaan todeta, että TCF-jätevesi aiheuttaa suuremman helposti hajoavan orgaanisen aineksen kuormituksen ECF-jäteveteen verrattuna. Ravinneaineiden suhteen ECF-vesi aiheuttaa suuremman fosforikuormituksen ja TCF-vesi suuremman typpikuormituksen. Tämä ero tulee selvimmin esille verrattaessa pilot-käsiteltyjä jätevesiä.

Taulukko 4. Nedre Fryken järven (2 m) veden kemiallinen karakterisointi.

COD _{Cr}	mg/l	13
COD _{Mn}	mg/l	2,5
Permanganaattiluku	mg/l	10
BOD ₇	mg/l	1
TOC	mg/l*	2-4*
Tot-P	mg/l	0,01
Tot-N	mg/l	0,6
Kjeldahl-typpi	mg/l	0,41
Nitraatti	mg/l	0,19
Ammoniumtyppi	mg/l	0,04
Klorofylli-a	mg/l	0,003
pH		6,7
Alkaliniteetti	mekv/l	0,07
Johtokyky	mS/m	3,2
Väri	mg Pt/l	30
Ca	mg/l	1,3
Mg	mg/l	1,5
Na	mg/l	1,2
K	mg/l	2,7
Cl	mg/l	2,0
SO ₄	mg/l	6,0
AL	mg/l	0,2
Si	mg/l	2,2
Fe	mg/l	0,08
Mn	mg/l	0,01
Zn	mg/l	0,004
Cu	mg/l	0,002
Pb	mg/l	<0,001
Cd	mg/l	0,00002

* laskettu COD_{Cr} ja COD_{Mn} perusteella

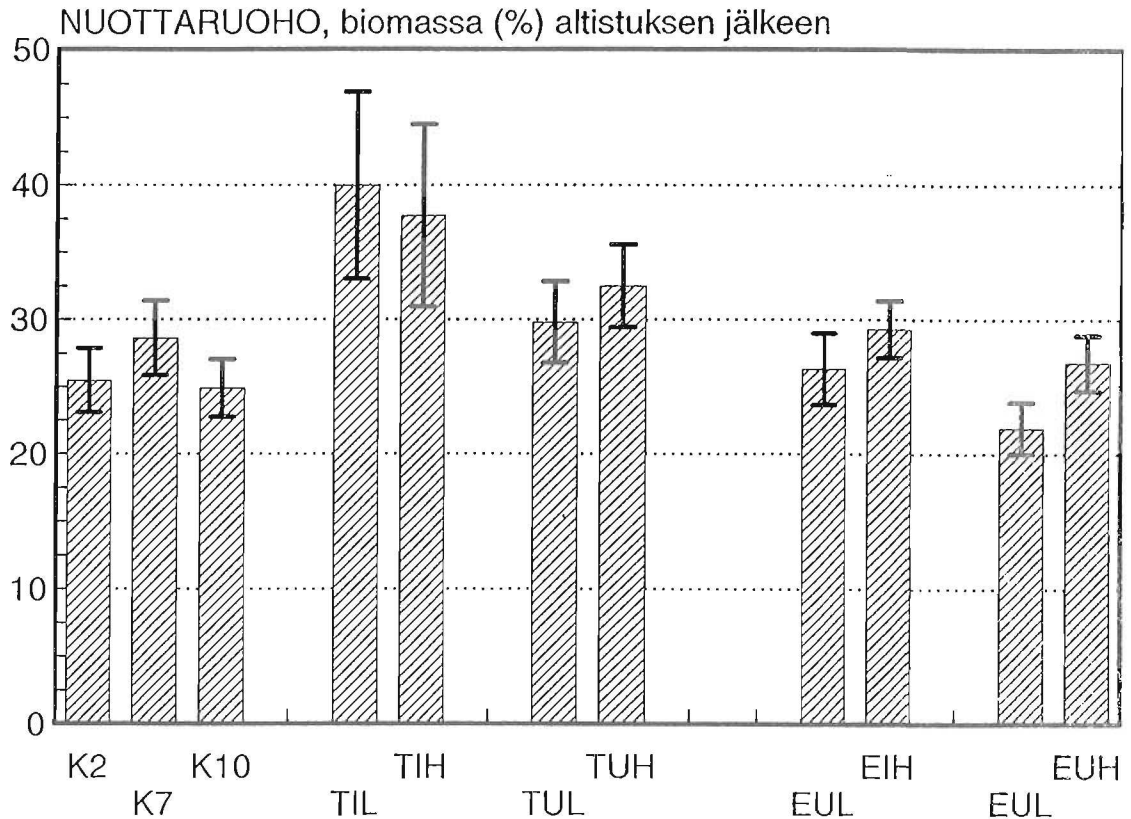
COD_{Cr} = 3,5 x TOC

COD_{Mn} 1,1 x TOC

4.2 Vaikutukset kasveihin

Kasveissa ei voitu todeta mitään erityisen oleellisia altistuksen aiheuttamia muutoksia. Eräiden kasvilajien biomassassa lisääntyi kokeiden aikana, kun taas toisten väheni. Tämä on luonnollista ja riippuu eri lajien elin- ja lisääntymiskierrosta. Malliekosysteemiä siirrettyistä lajeista kaksi, keihilehti ja näkinpartaislevä, *Nitella*, eivät kestäneet "siirtoistutusta" vaan ne kuolivat kaikissa altaissa.

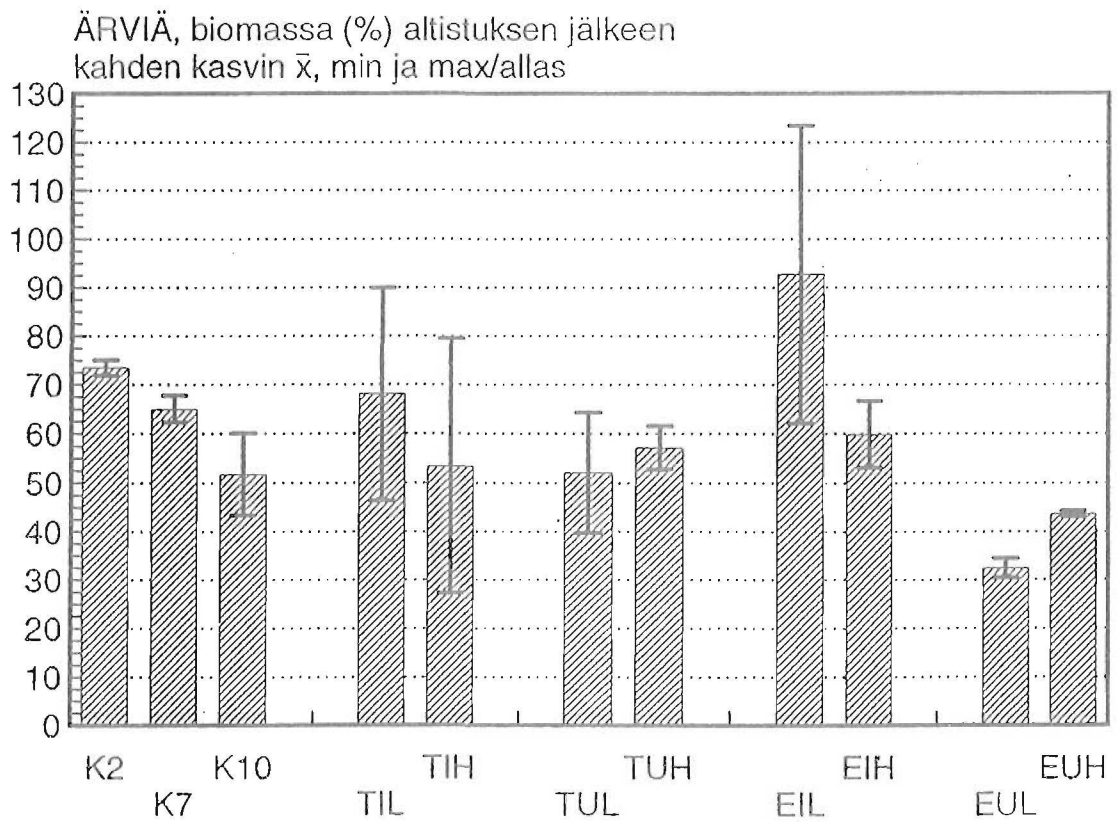
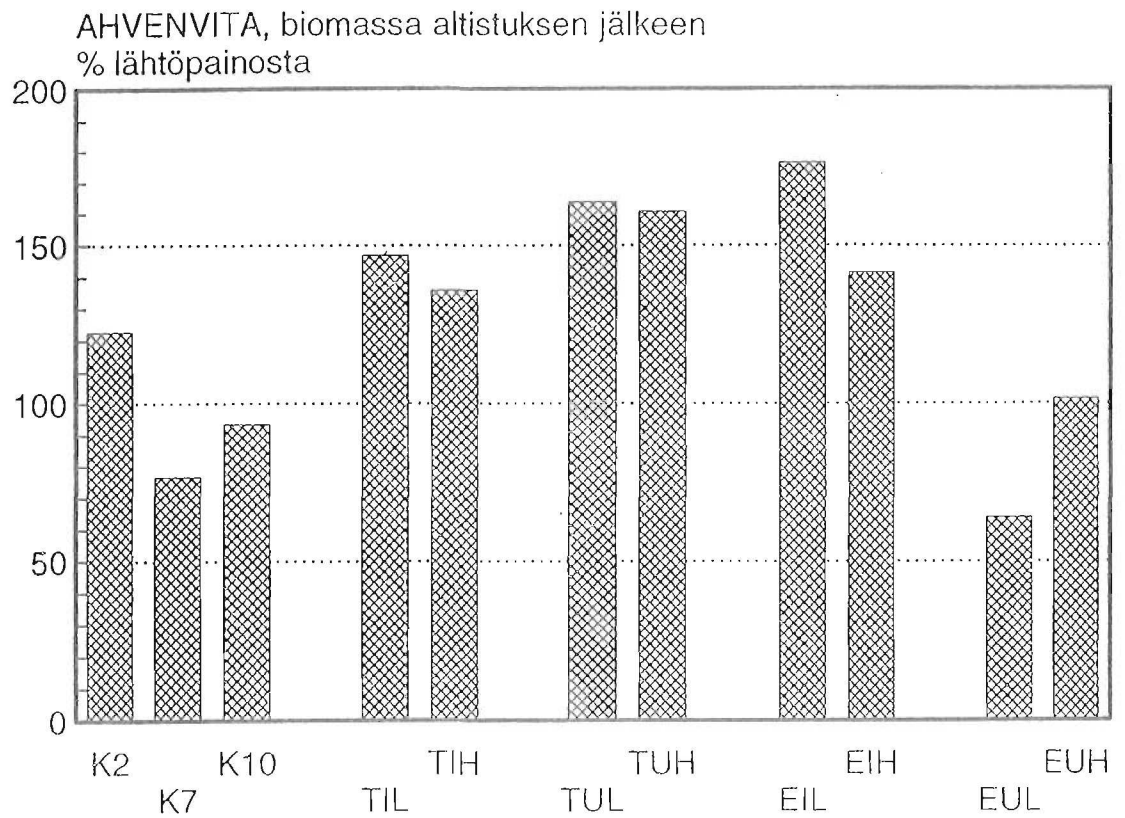
Kasvien kokonaisbiomassassa ei ollut merkittäviä eroja eri altaiden välillä altistuksen jälkeen. Ison näkinparran, ulpukan ja vihvilän biomassat olivat yhtä suuria. Eräiden lajien biomassat olivat kuitenkin suhteellisesti suurempia altistetuissa malliekosysteemiä vertailualtaisiin verrattuna. Esimerkiksi nuottaruohon biomassat olivat suurempia TCF-jätevesille altistetuissa altaissa (Kuva 2). Myös ahvenvidan biomassat olivat suurempia kummassakin TCF-altistuksessa (TIH, TUH) sekä käsittelemättömälle ECF-vedelle altistetuissa altaissa, jossa myös ärviän biomassassa oli suurempi (Kuva 3).



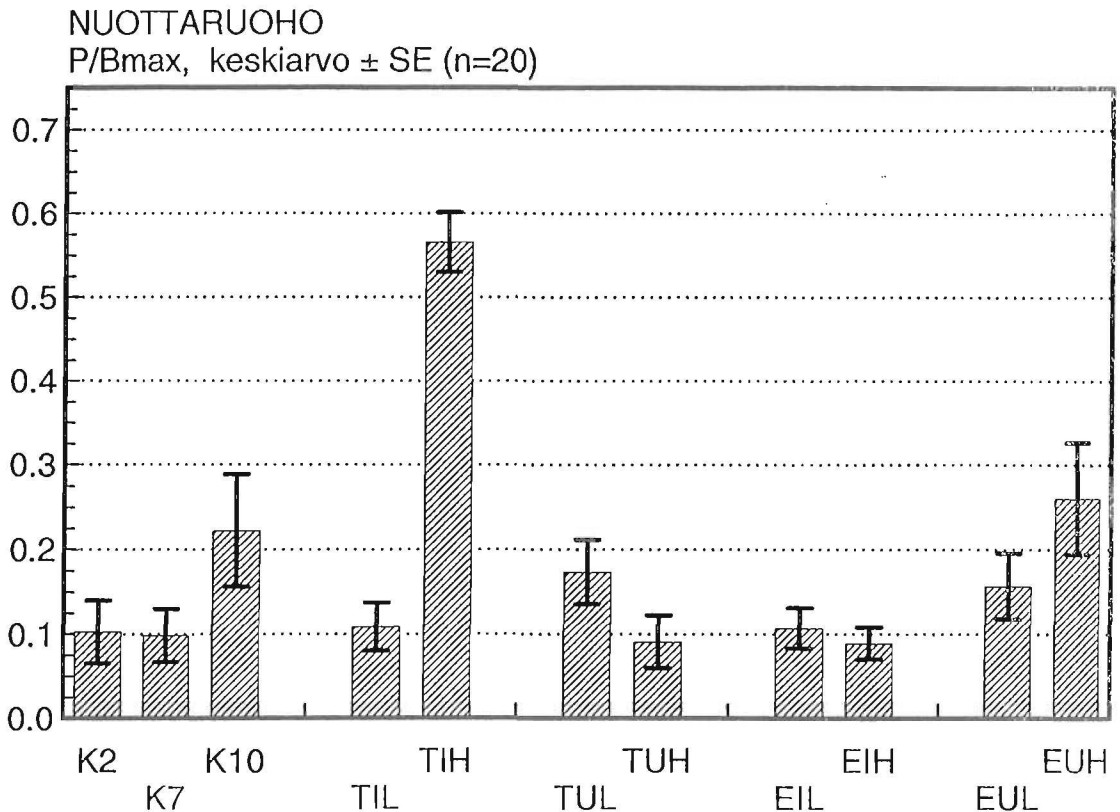
Kuva 2. Nuottaruohon jäljellä oleva biomassa (%) altistuksen jälkeen. Kuvassa on esitetty keskiarvo \pm keskiarvon keskivirhe. Kussakin altaassa oli 20 kasvia. K2, K7 ja K10 ovat kontrollialtaita.

Nuottaruohon lehtibiomassan tuotanto oli selvästi suurempi käsittelemättömälle TCF-vedelle (TIH) altistettaessa (Kuva 4). Muissa altistetuissa altaissa ei voitu todeta merkittäviä muutoksia vertailualtaisiin verrattuna.

Ärviän ja ison näkinparran pituuskasvua tutkittiin kahtena eri ajankohtana, joista toinen oli heinä-elokuussa ja toinen pitempi ajanjakso elo-lokakuussa.



Kuva 3. Ahvenvidan (10 kasvin summapaino/allas) ja ärviän (2 kasvin keskiarvo, min ja max/allas) jäljellä oleva biomassa altistuksen päättyessä.



Kuva 4. Nuottaruohon lehtibiomassan tuotanto 7.7.93 - 28.10.93. Indeksä P/Bmax on saatu jakamalla ajanjakson aikana tuotettujen uusien lehtien määrä yksittäisten kasvien lehtien enimmäismäärällä tietyssä tutkimusajanjakson aikana. 20 kasvin/allas keskiarvo \pm keskiarvon keskivirhe.

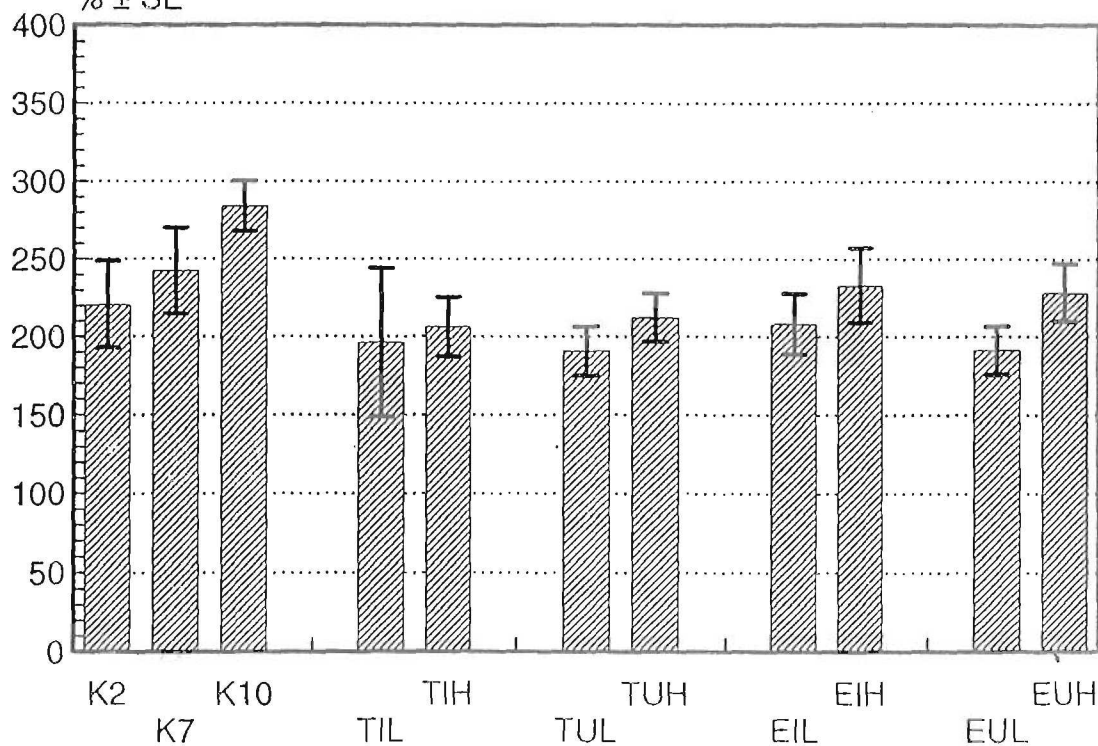
Ärviän pituuskasvu oli ensimmäisenä tutkimusjaksona (930719-930818) jonkin verran pienempää altistetuissa altaissa verrattuna kontrolliin. Kontrollialtaiden välillä esiintyi kuitenkin suhteellisen suurta hajontaa (Kuva 5). Toisena tutkimusajanjaksona ärviän pituuskasvu oli suurempi käsitellyille TCF-vedelle ja käsittelemättömälle ECF-vedelle altistetuissa altaissa. Erityisesti TCF-altaissa (TUL, TUH) eri yksilöiden kasvun välillä oli suurta vaihtelua. Kontrollien väliset erot olivat tasoittuneet tänä ajanjaksona.

Ison näkinparran osalta pituuskasvu oli jonkin verran suurempaa altaissa, jotka altistuiivat käsittelemättömälle TCF- ja ECF-vesille etenkin ensimmäisenä tutkimusajankohtana. Toisena tutkimusajankohtana, elo-lokakuussa erot kontrolliin nähden eivät kuitenkaan olleet tilastollisesti merkitseviä (Kuva 6).

Altaiden seinämille kiinnittynyt päällyskasvusto, joka pääasiassa koostui leivistä, oli vähäisempi käsittelemättömälle TCF-vedelle altistetuissa altaissa (Kuva 7). Muuten ei voitu todeta mitään yksiselitteisiä muutoksia kontrolliin verrattuna. Näytteiden välillä oli suurta vaihtelua. Päällyskasvustoa selvitettiin myös erillisillä altaisiin ripustetuilla muovilevyillä, jotka oli valmistettu samasta muovista altaiden seinämien kanssa. Näissä tutkimuksissa ei voitu todeta mitään eroja eri altaiden välillä.

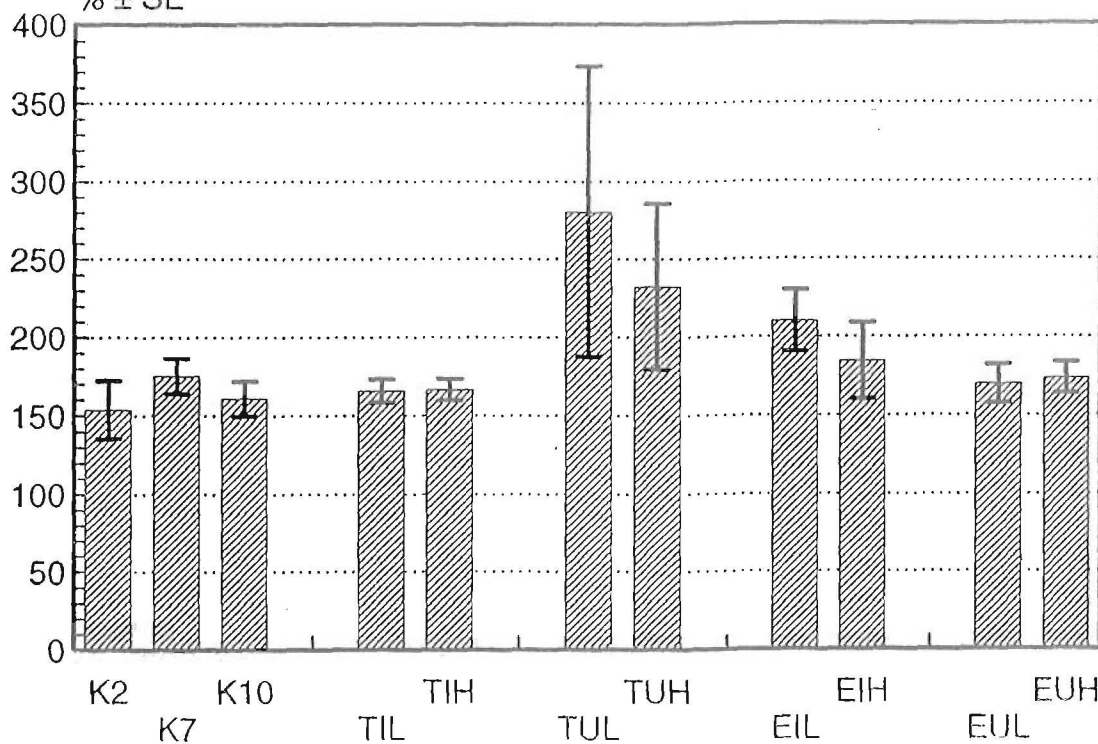
ÄRVIÄ, pituuskasvu 19.07.93 - 18.08.93

% \pm SE

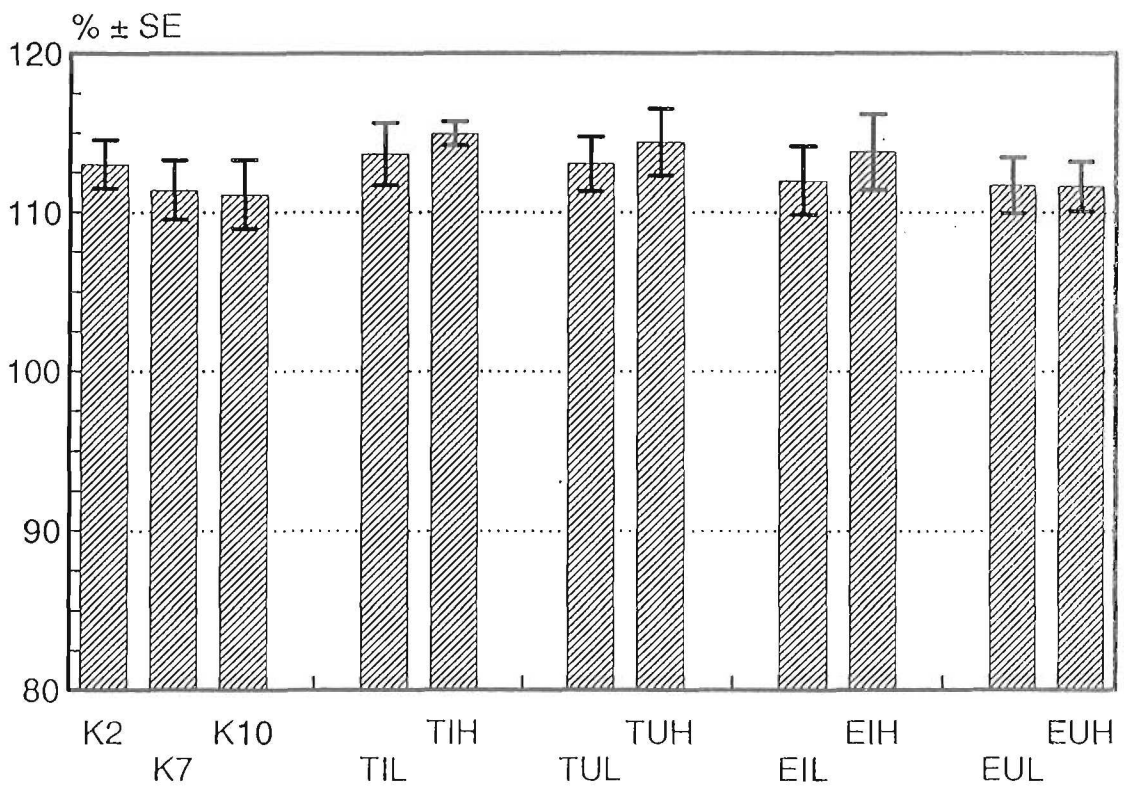
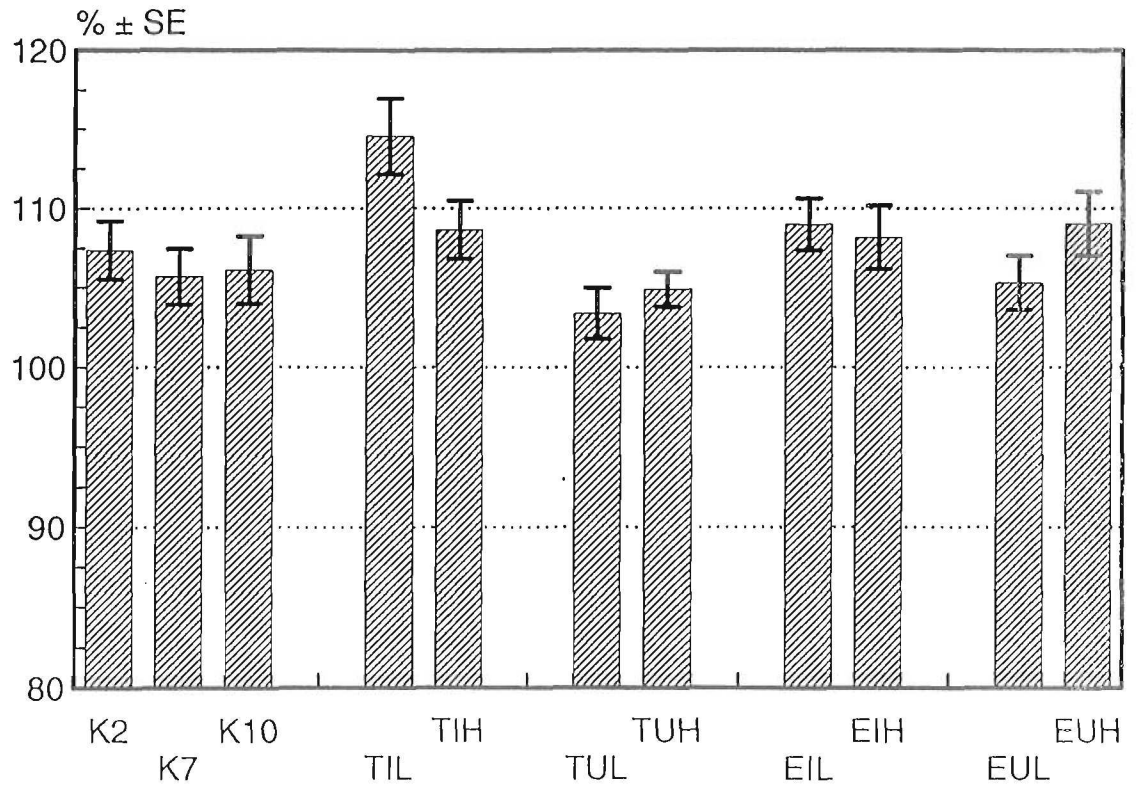


ÄRVIÄ, pituuskasvu 17.08.93 - 18.10.93

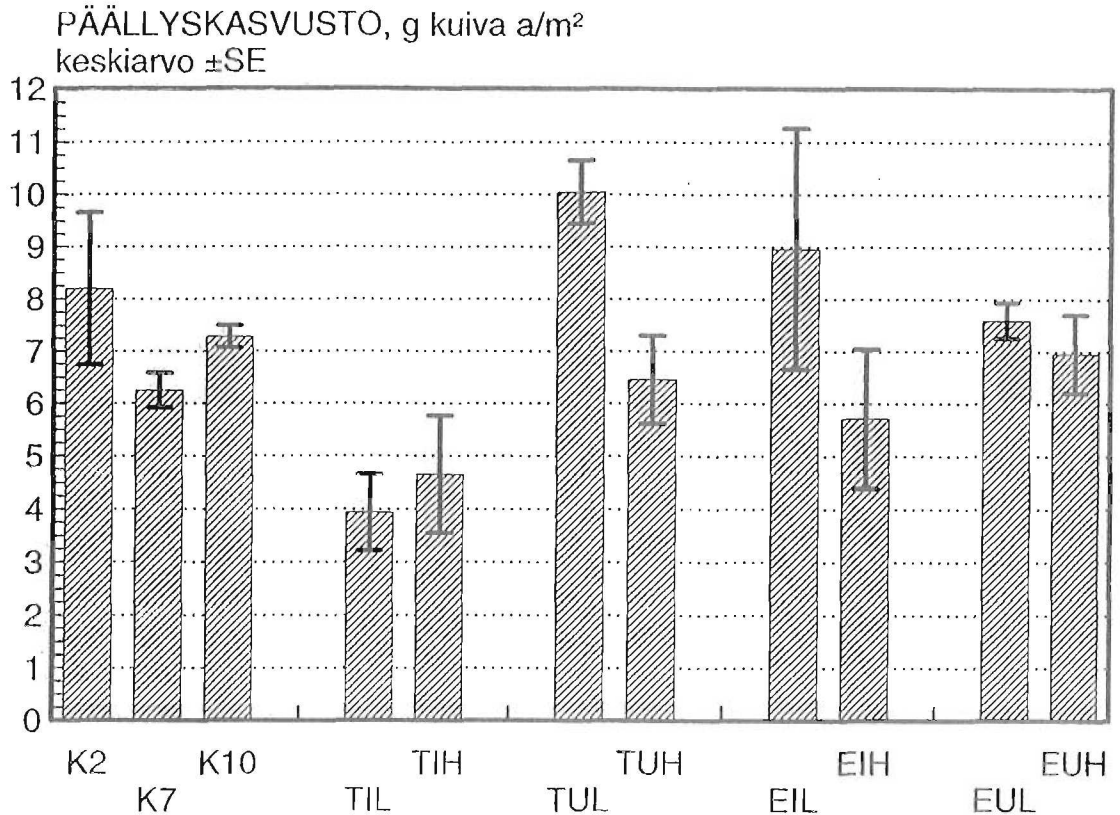
% \pm SE



Kuva 5. Ärviän pituuskasvu esitettynä %:na lähtöpituudesta kahtena eri ajanjaksona, 19.07.93 - 18.08.93 ja 17.08.93 - 18.10.93.



Kuva 6. Ison näkinparran pituuskasvu esitettyinä %:na lähtöpituudesta kahtena eri ajanjaksona, 15.07.93 - 18.08.93 ja 18.08.93 - 12.10.93.



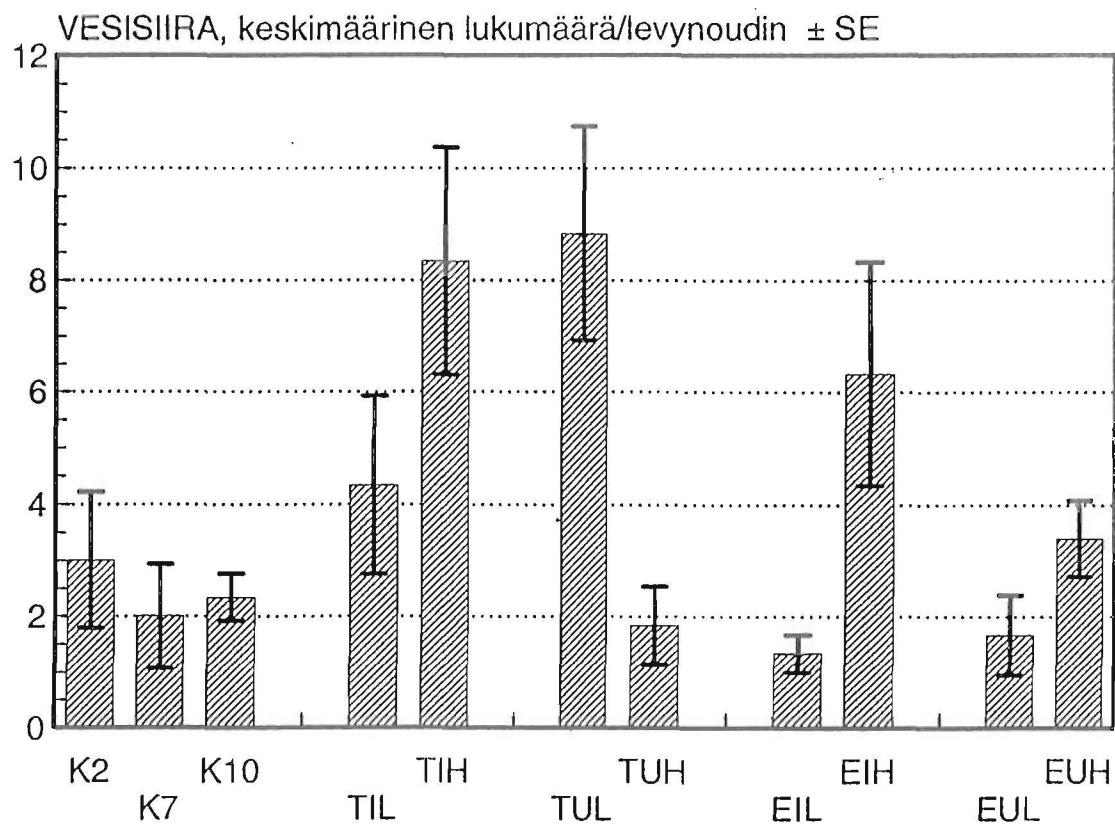
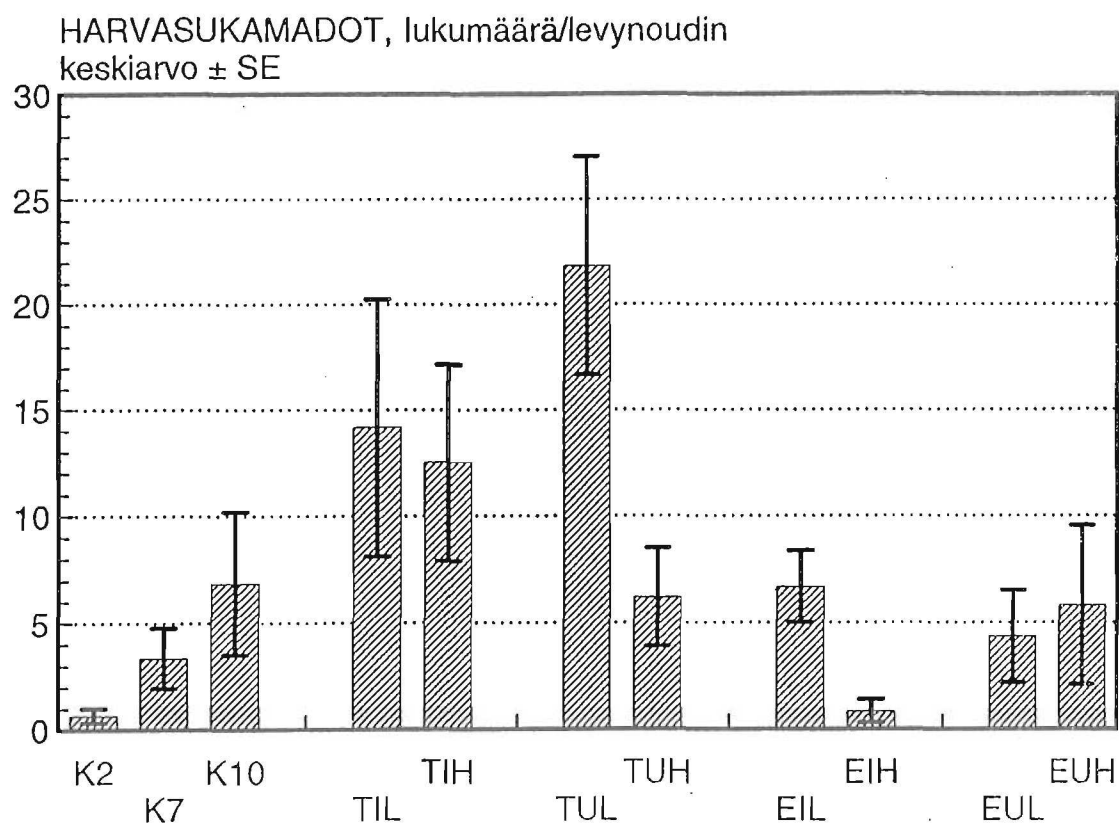
Kuva 7. Altaiden seinämien päällyskasvusto (g kuiva a/m²) Keskiarvo \pm keskiarvon keskivirhe neljästä 0,6 m²:n alasta/allas.

4.3 Vaikutukset selkärangattomiin eläimiin

Vaikutuksia selkärangattomiin eläimiin tutkittiin ottamalla näytteitä nk. levy-noutimella ja toisaalta suoraan pohjanäytteiden avulla. Lisäksi tutkittiin erikseen simpukoita (*Anodonta*).

Levynoutumilla tehtiin näytteenkeruu kahtena eri ajankohtana, jolloin kussakin malliekosysteemialtaassa oli 3 levyä. Tuloksissa on nämä 6 allaskohtaista pistonäytettä yhdistetty. Taksonomisten ryhmien määrä eri altaissa vaihteli 6 ja 10 välillä, ja eri altaiden välillä ei voitu todeta eroja ryhmien määrässä. Samat eliöryhmät esiintyivät siten kaikissa altaissa ilman, että altistus olisi aiheuttanut niihin muutoksia. Selkärangattomien kokonaislukumäärässä ei myöskään todettu merkittäviä eroja eri altaiden välillä. Harvasukamatojen (*Oligochaeta*) ja vesisiirujen (*Asellus*) lukumäärä oli suurempi TCF-vesille altistetuissa altaissa lukuunottamatta TUH-allasta, joka altistettiin käsitellylle TCF-vedelle suuremmassa pitoisuudessa (Kuva 8). Näytteiden välillä esiintyi myös suurta vaihtelua. Vesisiirujen lukumäärä oli kontrollialtaiden vastaavaa suurempi myös käsittelemättömälle ECF-vedelle suuremmassa pitoisuudessa altistetussa altaassa. Harvasukamadot ja vesisiirat ovat tunnettuja siitä, että ne suosivat orgaanista ainesta ja niitä on yleisesti pidetty rehevöitymistä indikoivina lajeina. Muiden näytelevyillä esiintyneiden selkärangattomien määrässä ei voitu todeta eroja eri altaiden välillä.

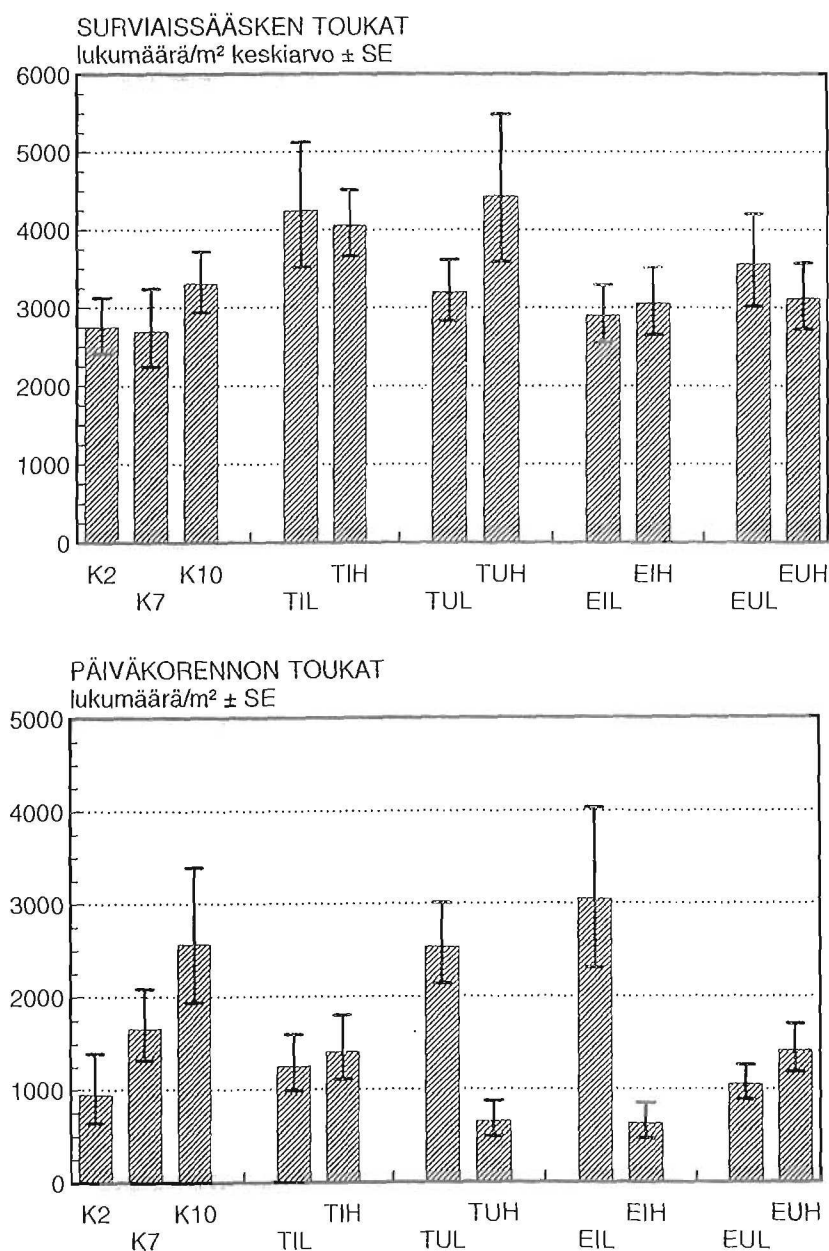
Pohjasta kerättyjen näytteiden perusteella ei myöskään voitu todeta eroja eliöryhmissä tai selkärangattomien kokonaismäärässä eri altaiden välillä. Survissääsken toukkien määrä pohjaeläimistössä oli kuitenkin suurempi TCF-vedelle altistetuissa altaissa.



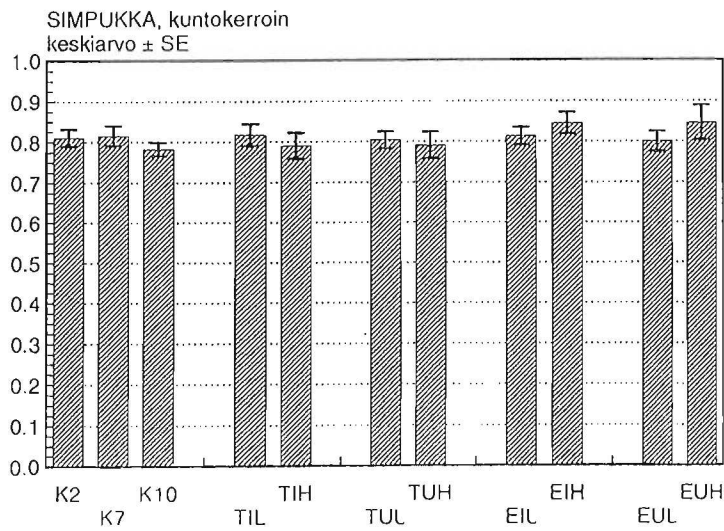
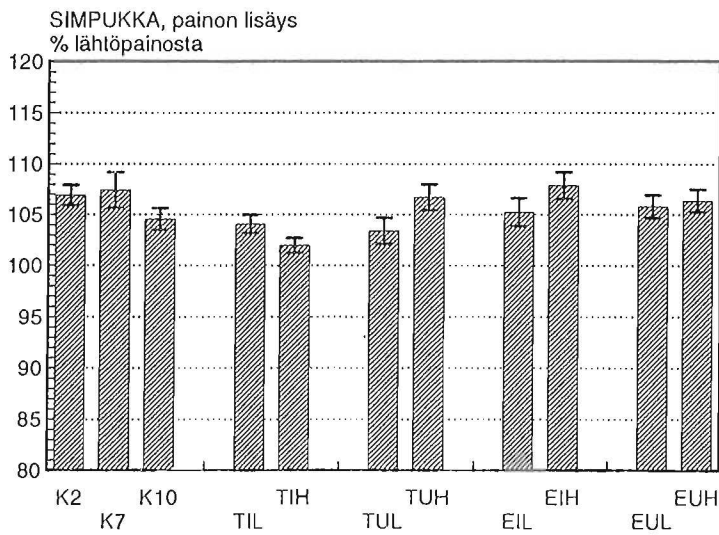
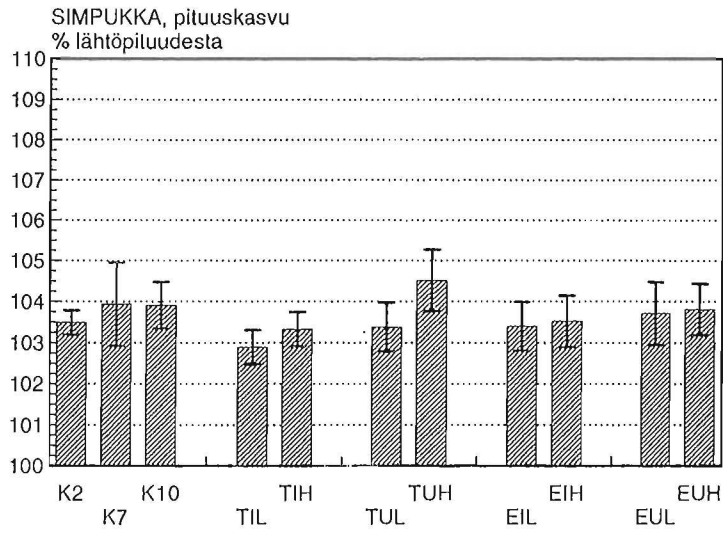
Kuva 8. Harvasukamatojen (*Oligochaeta*) ja vesisiirtojen (*Asellus*) määrä (lukumäärä/levynoudin). Kuuden levynoudin keskiarvo \pm keskiarvon keskivirhe.

muihin altaisiin verrattuna (Kuva 9). Myös näiden eläinten on katsottu suosivan orgaanista kuormitusta. Päiväkorenon toukkien määrissä esiintyi suurta vaihtelua, mutta tulokset viittaavat siihen, että niiden määrä oli pienempi käsitellylle TCF-vedelle (TUH) ja käsittelemättömälle ECF-vedelle (EIH) altistetuissa altaissa suuremmissa altistuspitoisuuksissa (Kuva 9).

Simpukoiden kuolleisuudessa ja yleisessä käyttäytymisessä ei todettu eroja eri altaiden välillä. Simpukoiden kuntokerroin $[\text{paino}/(\text{pituus})^3]$ oli yhtä suuri kaikissa altaissa (Kuva 10). Simpukoiden kasvua mitattiin sekä pituuden että painon avulla. Pituuskasvu oli jonkin verran vähäisempää käsittelemättömille vesille altistetuissa altaissa, mutta vaihtelut olivat sen verran suuria, etteivät erot muodostuneet merkitseviksi. Vaihtelun suuruudesta huolimatta tulokset osoittavat, että simpukoiden painon lisäys oli pienempi altistettaessa käsittelemättömälle TCF-vedelle suuremmassa altistuspitoisuudessa (TIH) (Kuva 10).



Kuva 9. Surviaissääsken toukkien (*Chironomidae*) ja päiväkörennon toukkien (*Ephemeroptera*) lukumäärä. Kahdeksan pohjaeläinnäytteen keskiarvo \pm keskiarvon keskivirhe.



Kuva 10. Simpuukoiden (*Anodonta*) pituus- ja painonlisäys sekä kuntokerroin. Yhdentoista simpukan keskiarvo \pm keskiarvon keskivirhe.

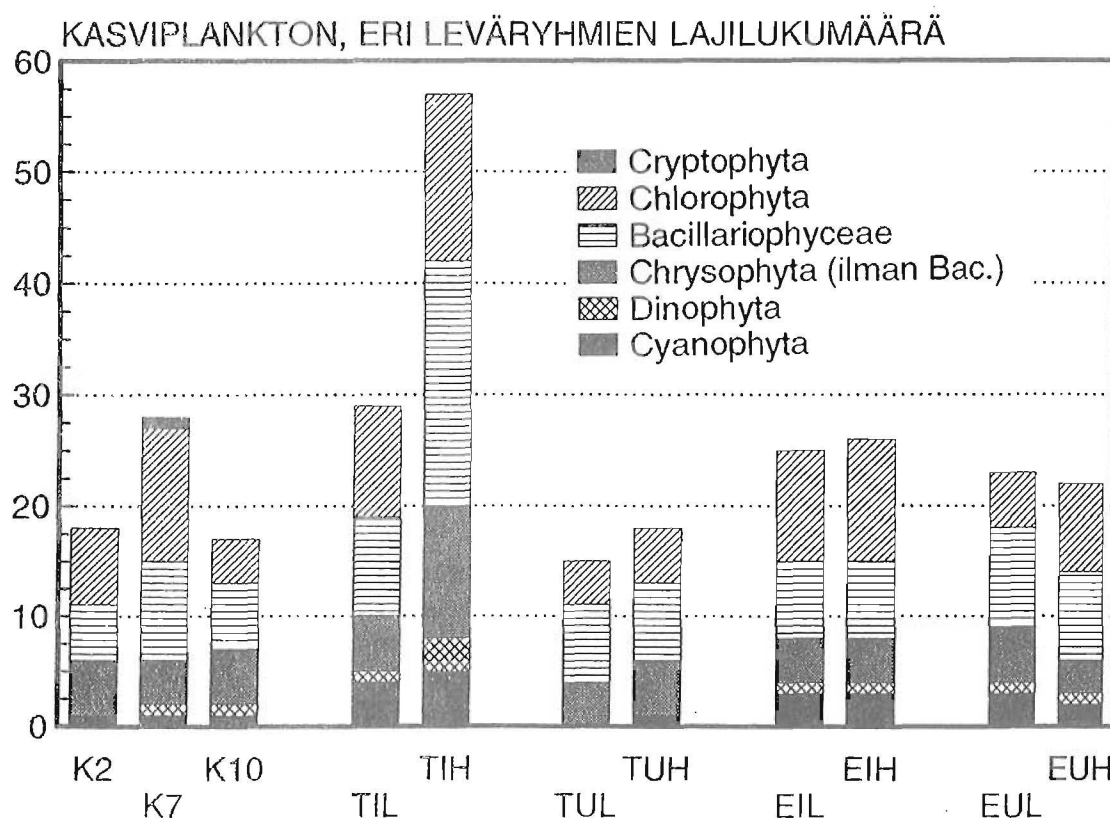
4.4 Vaikutukset kasvi- ja eläinplanktoniin

Malliekosysteemiäitaiden kasviplanktonista olivat lukumääräisesti hallitsevimpina *Chrysophyta* lahkon lajit sekä erityisesti *Bacillariophyceae* luokan (piilevät) lajit, jotka ovat tyypillisiä ravinnepöyhille vesille.

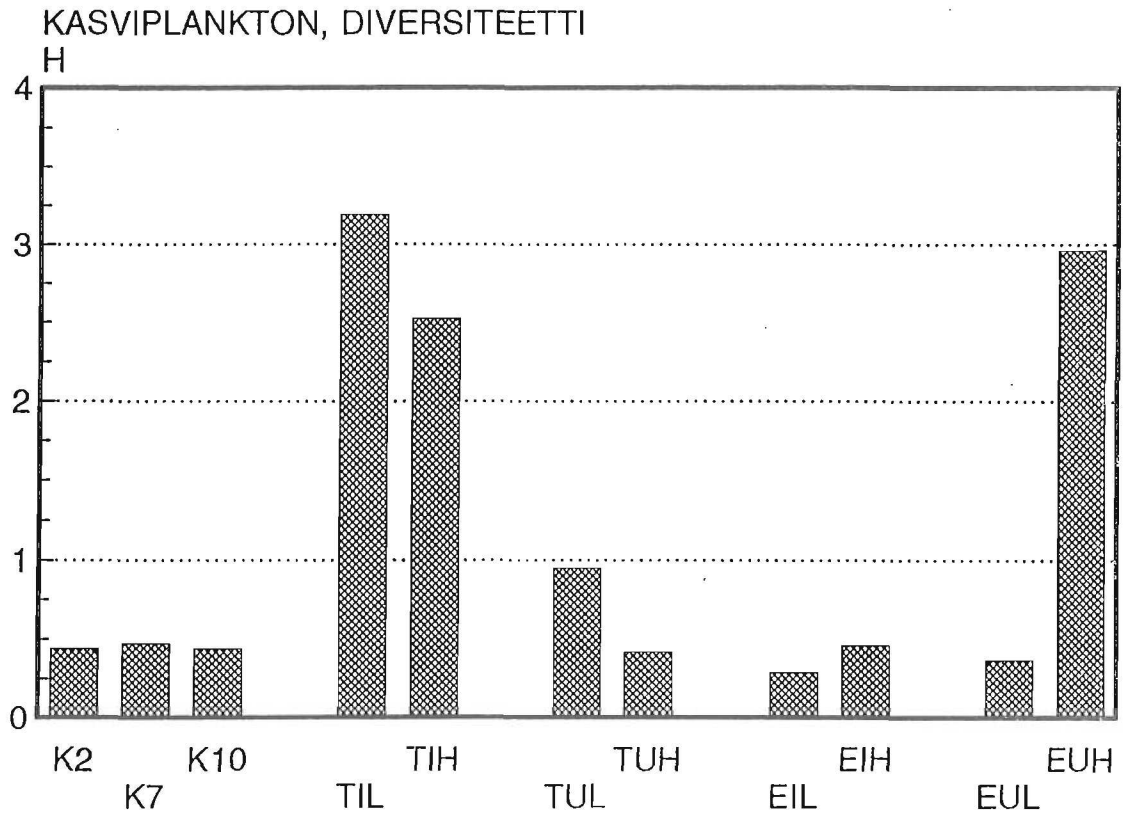
Kasviplanktonin lajien kokonaismäärä oli selvästi suurempi käsittelemättömälle TCF-jätevedelle (TIL, TIH) altistetuissa altaissa kontrollialtaisiin verrattuna (Kuva 11). Pienin lajimäärä todettiin altaassa, joka altistui käsitellyn TCF-jäteveden suuremmalle laimennuspitoisuudelle (TUL). ECF-jätevesille altistetuissa altaissa kasviplanktonin lajilukumäärä oli myös suurempi kuin kontrollialtaissa lukuunottamatta kontrollia 7, joka tässä suhteessa poikkesi kahdesta muusta kontrollialtaasta.

Cyanophyta ryhmän (sinilevät l. cyanobakteerit) kuuluvien lajien määrä oli jonkin verran suurempi käsittelemättömälle TCF-jätevedelle (TIL, TIH) altistuneissa altaissa sekä kaikissa ECF-jätevedelle altistuneissa altaissa (Kuva 11). Sen sijaan käsitellyn TCF-veden pienemmässä altistuspitoisuudessa (TUL) tämä ryhmä puuttui kokonaan. Kasviplanktonin lajeista tämä ryhmä omaa ainutlaatuisen ominaisuuden pystyessään käyttämään ilman tyyppiä typpilähteenä ja voi tietyissä tapauksissa aiheuttaa massakukintoja vesistöissä, joissa fosforipitoisuus on korkea.

Kasviplanktoniyhteisön monimuotoisuus, Shannon-Wieners H indeksillä ilmaistuna, oli selvästi suurempi altaissa, jotka altistuivat TCF-jätevesille (TIL, TIH) sekä suuremmalle käsitellyn ECF-jäteveden pitoisuudelle (Kuva 12). Käsitellyn TCF-jäteveden pienemmän laimennuksen (TUL) altistamassa altaassa monimuotoisuus oli myös jonkin verran suurempi kuin kontrolleissa.



Kuva 11. Kasviplanktonin lajimäärät ECF- ja TCF-jätevesille altistetuissa malliekosysteemiäitaissa.



Kuva 12. Kasviplanktonin monimuotoisuus Shannon-Wieners H indeksillä ilmaistuna ECF- ja TCF-jätevesille altistuneissa malliekosysteemialtaissa.

Kasviplanktonin kokonaismäärä (abundanssi) sekä biomassa poikkesivat niissä altaissa, jotka altistuivat käsittelemättömälle TCF-jätevedelle (TIL, TIH) sekä käsitellylle ECF-jätevedelle pienemmässä laimennuksessa (EUH). Näissä altaissa kasviplanktonin lukumäärä ja biomassa olivat selvästi pienempiä kuin muissa altaissa (Kuva 13). Käsitellylle TCF-jätevedelle altistetuissa altaissa lukumäärä ja biomassa oli kontrolleja hieman pienempi, ja suurin biomassa mitattiin käsittelemättömän ECF-jäteveden pienemmässä laimennuksessa (EIH).

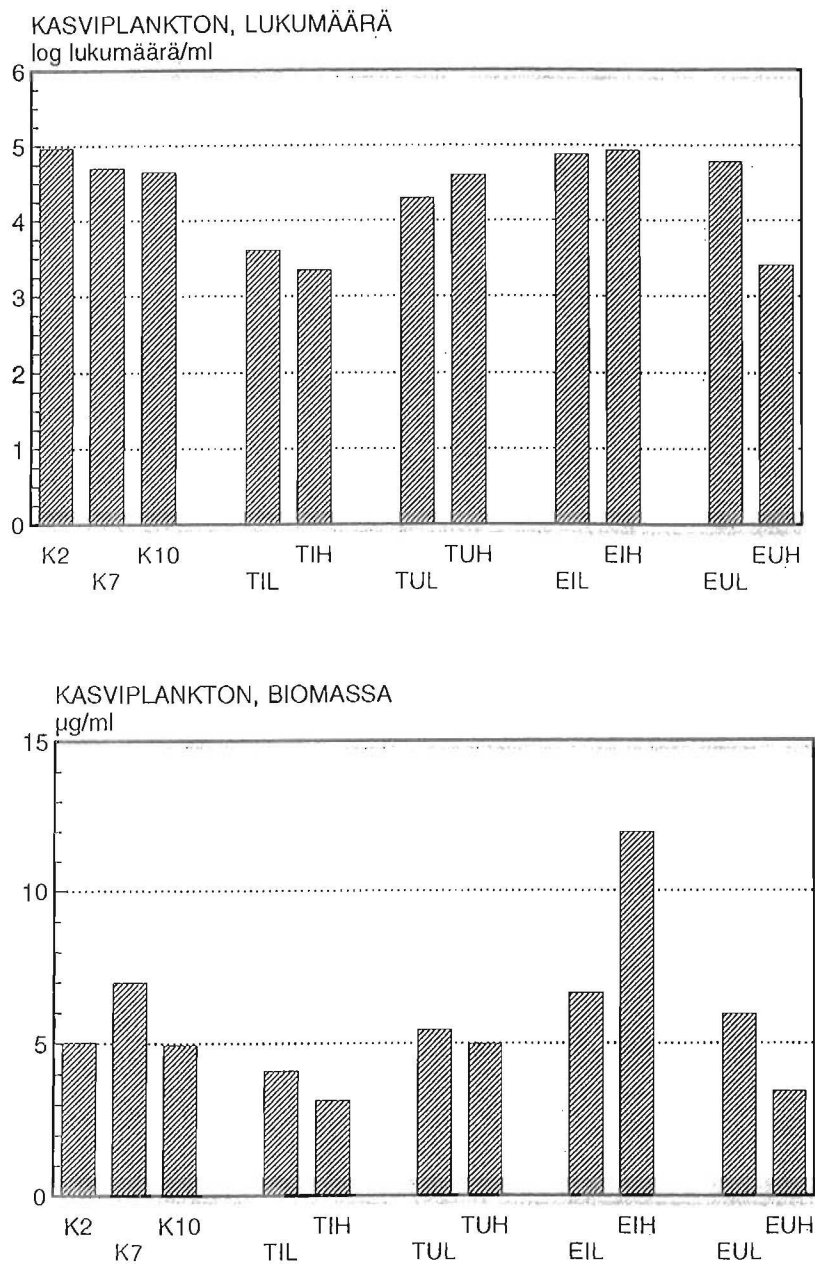
Eläinplanktonin hallitsevana lajina malliekosysteemialtaissa olivat rotatoriat, jotka ovat ominaisia ravinneköyhille vesille. Lajien määrä oli jonkin verran suurempi jätevesille altistuneissa altaissa lukuunottamatta TIH ja EIL altaita, joissa lajimäärä oli sama kuin kontrolleissa (Kuva 14). Altistuneissa altaissa tavattiin myös lajeja ryhmistä *Rhizopoda* ja yhdessä tapauksessa *Ciliata* (EIH), joita ei tavattu kontrollialtaissa. *Ciliatan* esiintyminen voi joissain tapauksissa olla osoitus orgaanisesta kuormituksesta (Hynes 1974).

Eläinplanktonin monimuotoisuus oli kontrolleja jonkin verran suurempi altaissa TIL, TUL ja EUH ja mahdollisesti hieman pienempi altaassa EUL (Kuva 15).

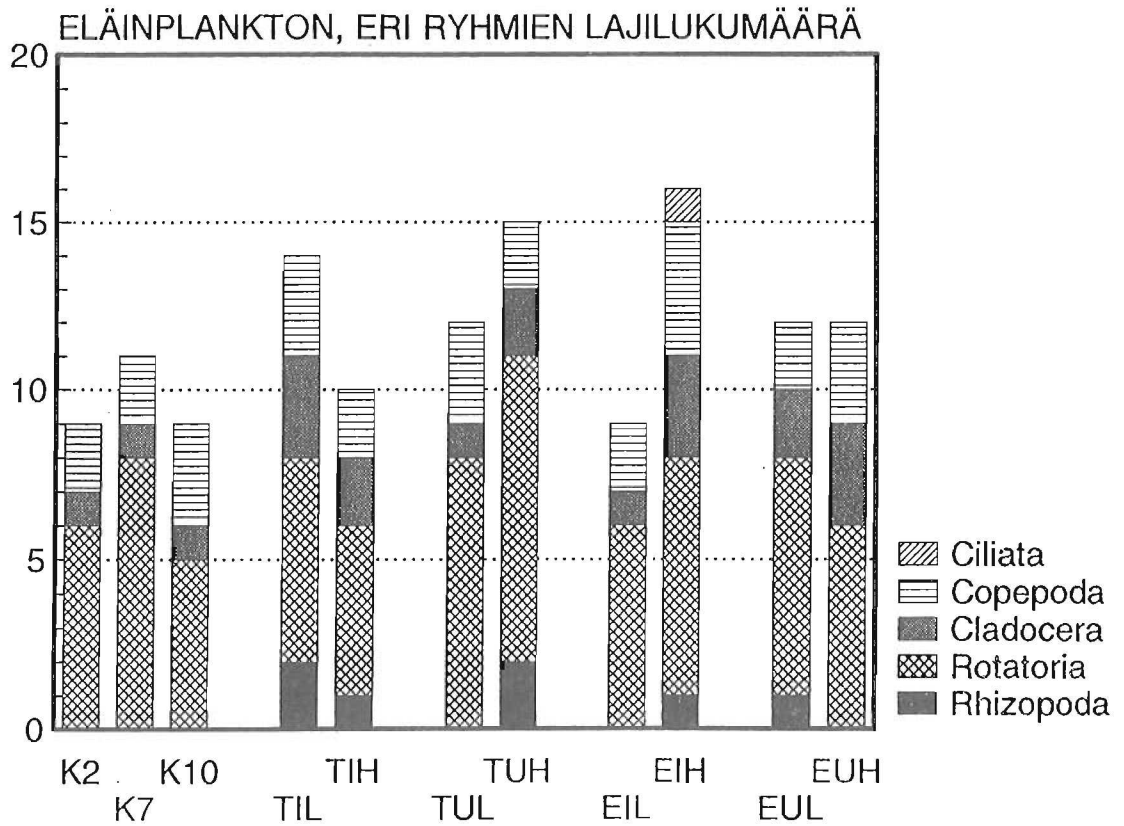
Eläinplanktonin tiheys oli pieni kaikissa altaissa. Tiheydessä ei esiintynyt merkittäviä eroja eri altaiden välillä.

Planktonitutkimusten tulosten perusteella käsittelemättömälle TCF-jätevedelle sekä käsitellyn ECF-veden pienemmälle laimennukselle altistuneissa altaissa tavattiin kasviplanktoniyhteisö, joka oli harvalukuinen, mutta lajistollisesti monimuotoinen.

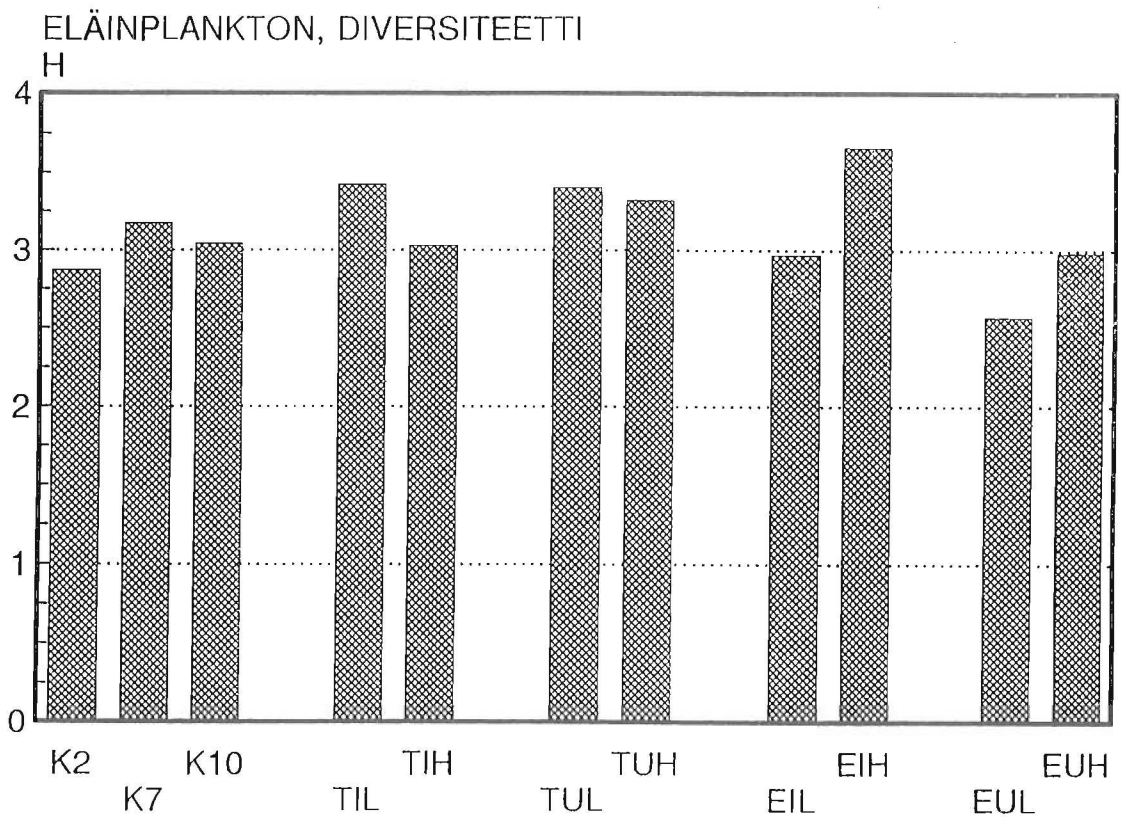
Käsittelemättömän ECF-veden pienemmässä laimennuksessa kasviplanktonin biomassa oli suuri, mutta suhteellisen lajiköyhä ja eläinplanktonin suhteen tässä altaassa oli havaittavissa viitteitä likaantumisen vaikutuksista.



Kuva 13. Kasviplanktonin kokonaismäärä (huom ! logaritmiset arvot) sekä biomassa (µg/ml) ECF- ja TCF-jätevesille altistuneissa malliekosysteemeissä.



Kuva 14. Eläinplankton, eri systemaattisten ryhmien lajimäärät ECF- ja TCF-jätevesille altistetuissa malliekosysteemialtaissa.

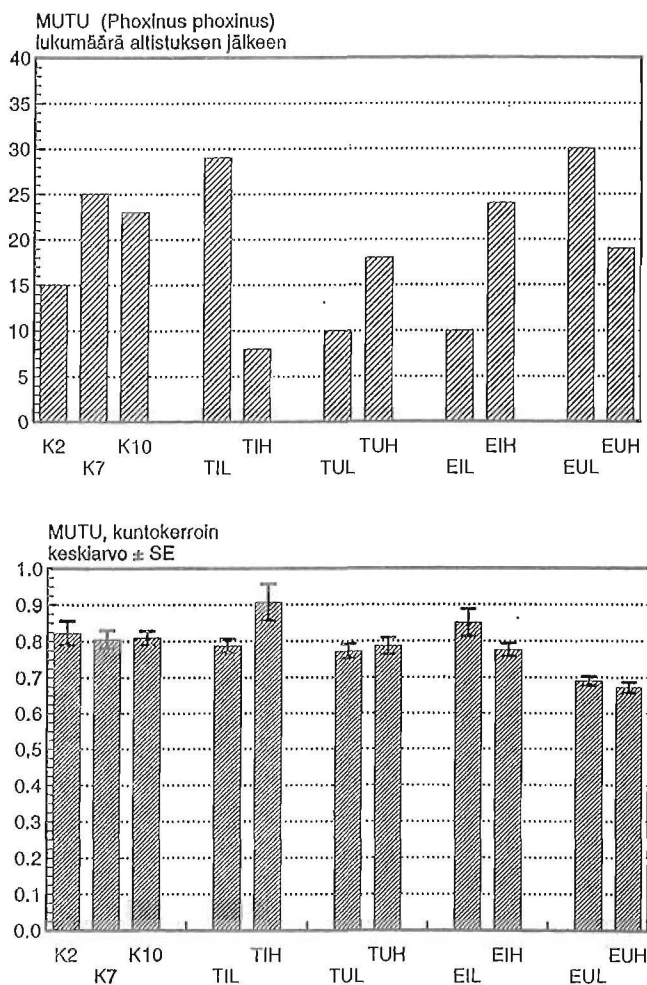


Kuva 15. Eläinplanktonin monimuotoisuus Shannon-Wieners H indeksillä ilmaistuna ECF- ja TCF-jätevesille altistetuissa malliekosysteemialtaissa.

4.5 Vaikutukset kaloihin

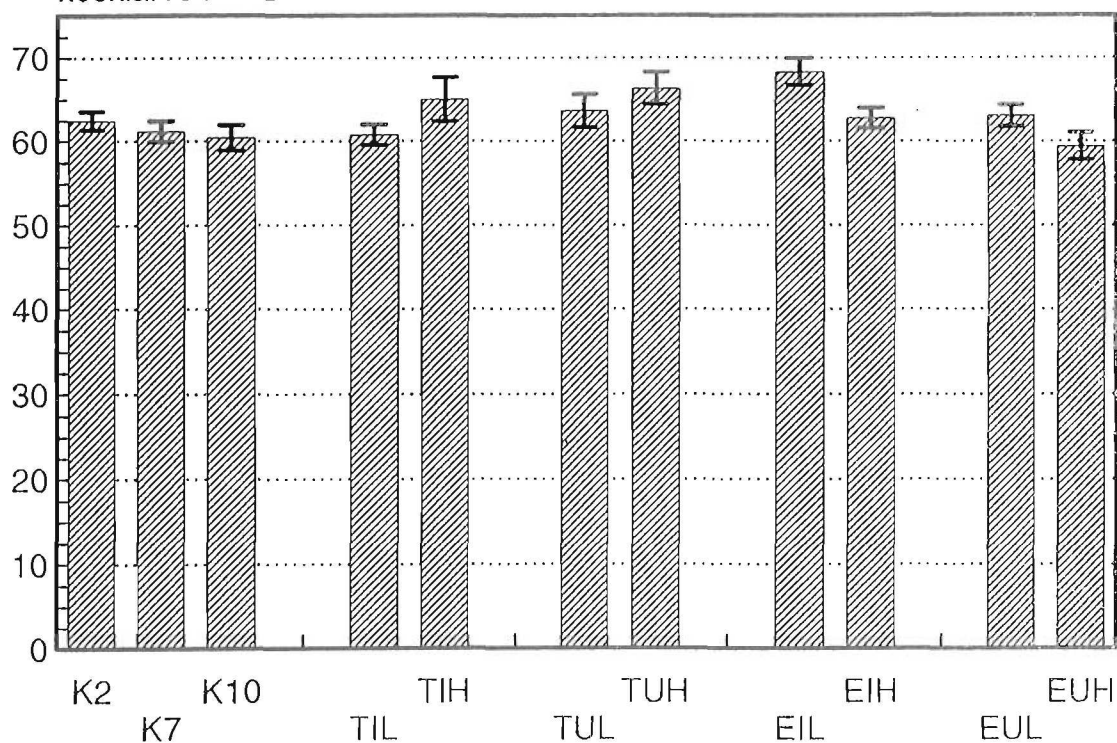
Altaiisiin laitettiin kokeiden alussa 30 mutua (*Phoxinus phoxinus*). Altistuksen päättyessä oli kontrollialtaissa 15 - 20 kalaa jäljellä. Käsittelmättömälle TCF-vedelle altistetussa altaassa (suurempi altistuspitoisuus TIH) oli altistuksen lopussa jäljellä vain 8 kalaa (Kuva 16). Kontrollialtaita pienemmät kalamäärät todettiin myös altaissa TUL ja EIL. Jätevesialtistuksen ja kalojen kuoleisuuden välillä ei voitu osoittaa selvää annosvasteisuutta ja kalojen kuolleisuuden syy altaissa TIH, TUL ja EIL on epäselvä.

Altistuneiden kalojen kuntokerroin oli kontrollikaloja suurempi käsittelmättömälle TCF-vedelle altistuneessa malliekosysteemissä (TIH) sekä käsittelmättömälle ECF-vedelle (EIL) altistuneessa malliekosysteemissä (Kuva 16). Sen sijaan olivat kuntokerroimet alempia käsitellylle ECF-vedelle altistuneessa altaassa. Malliekosysteemialtaissa jäljellä olleiden kalojen määrällä ja niiden kuntokerrointen välillä ei voitu todeta keskinäistä riippuvuutta. Kuntokerrointen vaihtelu johtui enemmänkin kalojen painosta kuin pituudesta (Kuva 17).

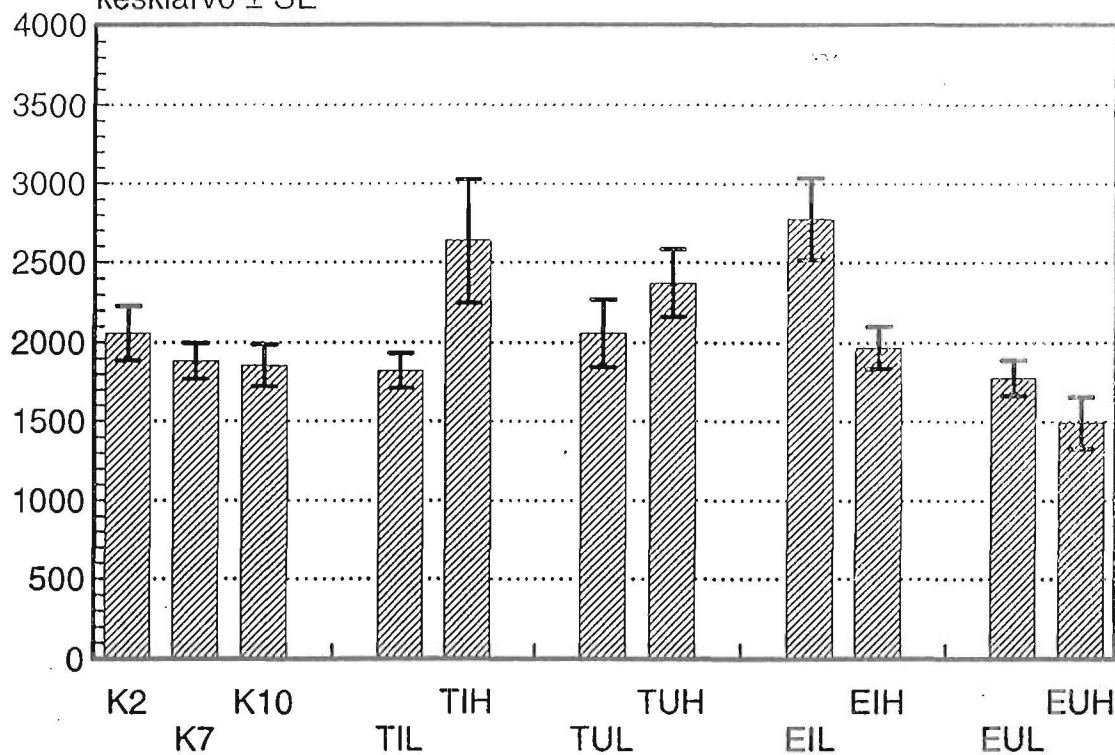


Kuva 16. Mutujen lukumäärä ja kuntokerroin altistuksen päättyessä.

MUTU, pituus mm
keskiarvo \pm SE



MUTU, paino mg
keskiarvo \pm SE

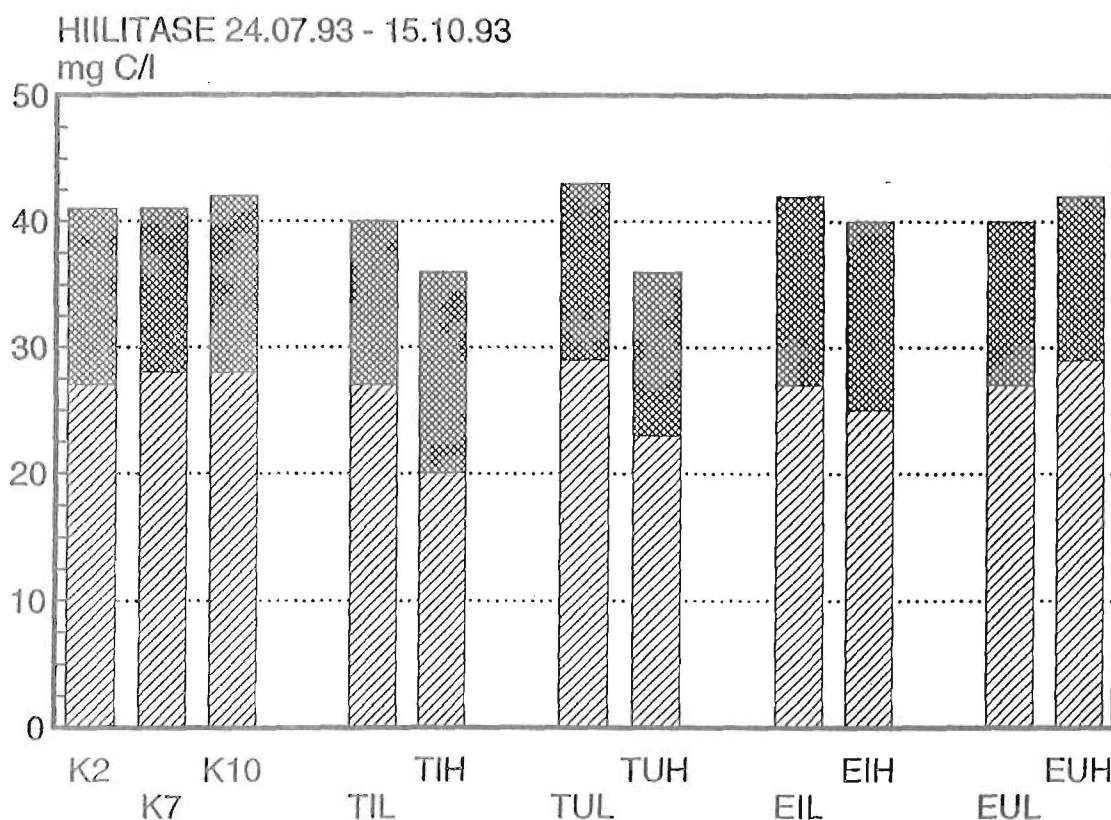


Kuva 17. Mutujen pituus ja paino altistuksen päättyessä.

4.6 Toiminnalliset vaikutukset

4.6.1 Ekosysteemin kokonaisaineenvaihdunta

Ekosysteemin kokonaisaineenvaihdunta on arvioitu laskemalla eri systeemien primäärituotannon ja hengityksen summa- ja indeksiarvot epäorgaanisen hiilen vuorokausivaihtelun perusteella. Nämä arvot osoittavat, että hiilen kulutus (perustuotanto) on ollut lähes samanlaista kaikissa malliekosysteemialtaissa (Kuva 18).



Kuva 18. Malliekosysteemien hiilen kierron indeksiarvot altistuksen aikana ilmaistuna mg epäorgaanista hiiltä/l allasvettä. Koko pylväs kuvaa bruttotuotantoa, tummennettu osa perustuotantoa ja viivoitettu osa kuvaa hengitystä.

Muutamissa altaissa primäärituotanto on ollut 10-20 % suurempi kuin kontrolleissa (altaat TIH, EIL, EIH). Tällaisissa ravinnepitoisuuksissa systeemeissä ravinnesuolat voivat rajoittaa perustuotantoa. Kun hiilen kulutus muunnetaan prosenteiksi kontrollista ja suhteutetaan taulukon 3 teoreettisiin altaisiin tulevaan fosforilisäykseen saadaan heikko positiivinen korrelaatio ($r=0.63$, $p<0,10$) fosforipitoisuuksien ja perustuotannon välille. Jätevesialtistus lisää fosforin teoreettisia pitoisuuksia muutamalla mikrogrammalla litraa kohden, joka voi olla selityksenä todetulle heikolle korrelaatiolle.

Sen sijaan hengitys on ollut merkittävästi pienempää suuremmissa altistuspitoisuuksissa TCF-jätevedelle (TIH, TUH) sekä jonkin verran pienempää käsitellyn ECF-veden suuremmissa altistuspitoisuuksissa muihin altaisiin verrattuna. Toisin sanoen hiiltä sitoutuu kaikissa altaissa yhtä paljon, mutta sitä vapautuu vähemmän suuremmissa altistuspitoisuuksissa TCF-jätevedelle altistettaessa muihin altaisiin verrattuna. Erojen seuraukset ovat epäselviä, mutta eräänä tulkintana voidaan esittää biomassojen lisääntymistä näissä kahdessa altaassa (TIH, TUH). Hengityksen lisääntyminen yhdessä

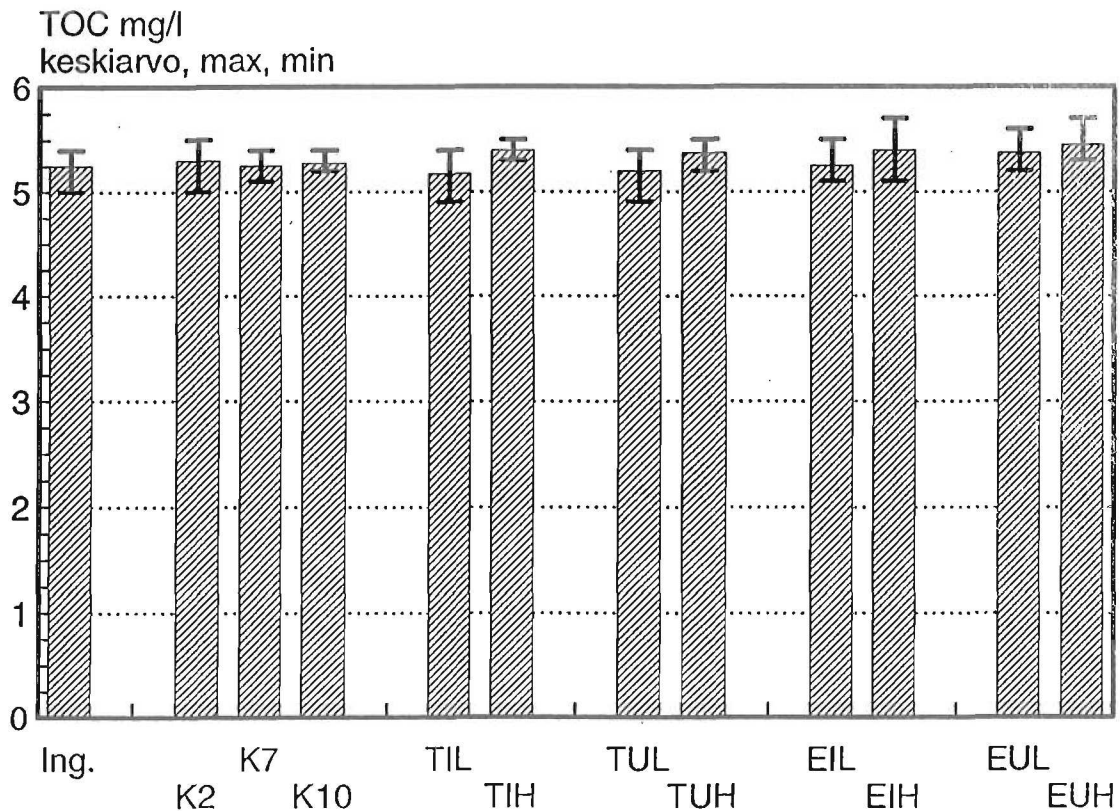
biomassan pientymisen kanssa osoittaa systeemin toimivan tehottomasti. Tällöin sekundäärikulutus, ts. hillen sitoutuminen ylemmillä trofiatasoilla, on todennäköisesti häiriintynyt.

4.6.2 Orgaaninen hiili ja ravinnesuolat

Laimennusvetenä käytetystä järvivedestä sekä malliekosysteemialtaista poistuvasta vedestä 930817, 930902, 930922 ja 931021 otetuista näytteistä on analysoitu ravinnesuolat ja TOC (kokonaisorgaaninen hiili). Neljän analyysikerran tulokset on yhdistetty kokoomanäytteeksi ja tuloksia käsitellään seuraavassa keskiarvon sekä maksimi- ja minimiarvojen muodossa.

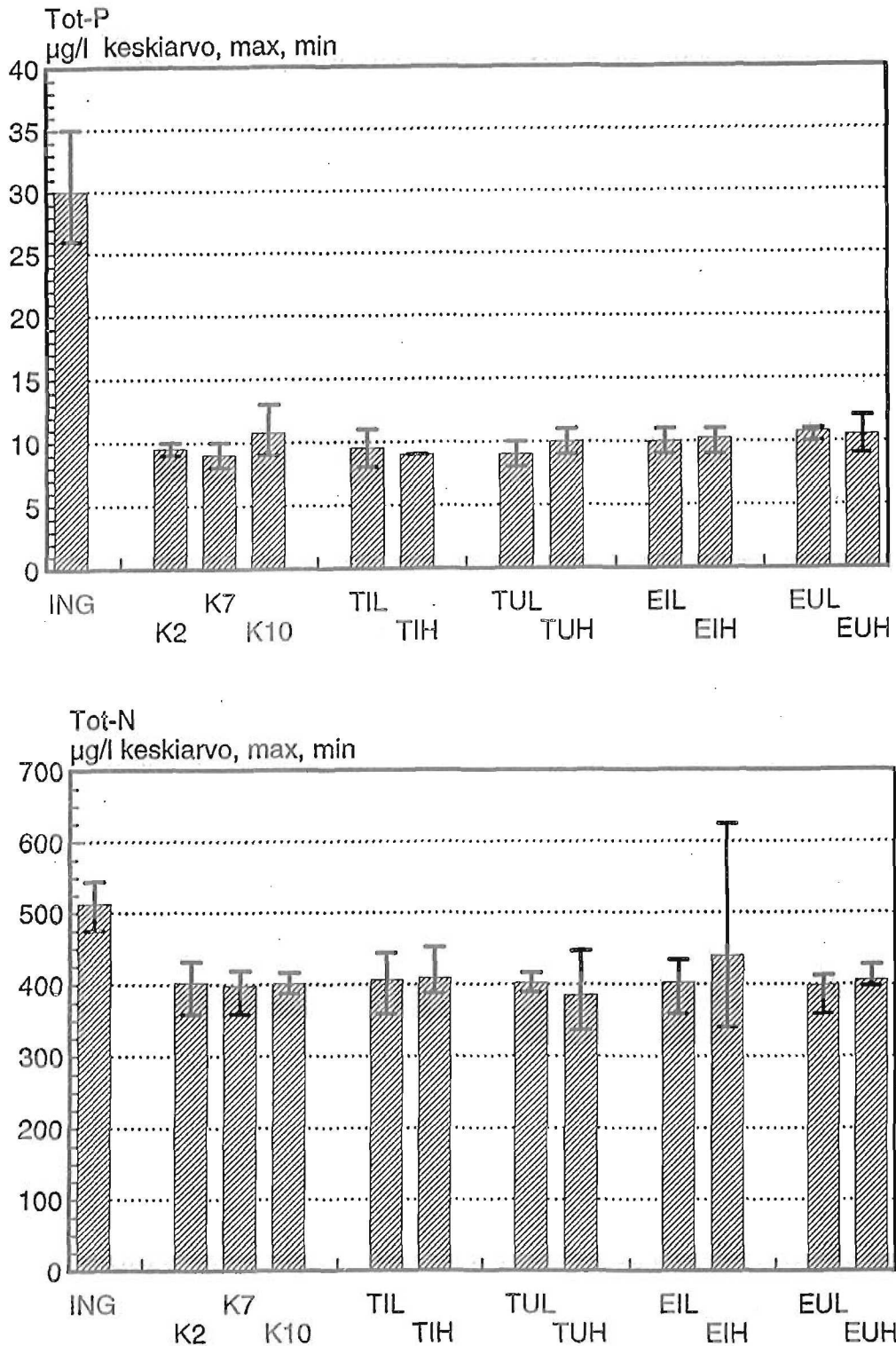
Vesinäytteistä analysoitiin myös BOD₇, mutta kaikkien näytteiden pitoisuudet olivat niin pieniä (0,2-0,9 mg/l), että tämän muuttujan merkitystä voidaan tässä yhteydessä pitää merkityksettömänä.

Orgaanisen hiilen (TOC) määrät olivat kaikissa analysoiduissa vesissä lähes samanlaisia (Kuva 19). Sisääntulevan järviveden ja kontrollialtaiden TOC-pitoisuudet olivat noin 5,3 mg/l. Suuremmissa altistuspitoisuuksissa oli TOC-pitoisuus vähän korkeampi l. 5,4 mg/l. TCF-jätevesien pienemmissä altistuspitoisuuksissa poistuvan veden TOC-pitoisuus oli 5,2 mg/l l. vähän pienempi kuin kontrollialtaissa. Nämä erot eri altaiden välillä eivät kuitenkaan olleet tilastollisesti merkitseviä.



Kuva 19. Orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuudet altaiden poistovedessä sekä sisääntulevassa järvivedessä (Ing.) Kuvassa on esitetty neljän eri näytteenotokerran keskiarvo sekä minimi- ja maksimiarvot.

Malliekosysteemialtaiden poistoveden kiintoaineen määrä määritettiin viitenä eri ajankohtana. Määrittelyssä käytettiin suodatinta (Whatman GF/C), jonka huokoskoko oli 1,2 μm . Kiintoaineen määrää voidaan pitää orgaanisten hiukkasten määrän mittana. Kiintoaineen määrät olivat pieniä ja vaihtelivat 1,0 - 1,5 mg/l välillä, eikä eri altaiden välillä ollut eroja.



Kuva 20. Malliekosysteemialtaiden poistoveden ja sisään tulevan järviveden (Ing.) Tot-P ja Tot-N. Kuvassa esitetty neljän näytteenottokerran keskiarvo sekä minimi- ja maksimiarvot.

Malliekosysteemialtaiden poistoveden fosforipitoisuus oli noin 10 µg/l ja sisääntulevan järviveden noin 30 µg/l (Kuva 20). Noin 70 % sisääntulevasta fosforista pidättyi siten altaisiin. Sisääntulevan veden korkeampi fosforipitoisuus verrattuna järvestä analysoituun pitoisuuteen (Taulukko 4) johtuu todennäköisesti siitä, että järvivesi pumpattiin laitokselle läheltä rantaa kun taas analyysitiedot perustuvat seurantatutkimuksen näyttenottopisteeseen keskellä järveä. Fosforipitoisuuksissa eri altaiden välillä ei todettu selviä eroja. Altaiden veden fosfaattipitoisuus oli 1-5 µg/l ja sisääntulevan järviveden vastaava 5-6 µg/l. Altaiden fosfaattipitoisuuksissa ei ollut keskinäistä johdonmukaista eroa.

Malliekosysteemialtaiden poistoveden typpipitoisuus oli noin 400 µg/l ja vastaava sisääntulevan veden pitoisuus noin 500 µg/l (Kuva 20). Typen pidättyvyys altaisiin oli siis noin 20 %. Typpipitoisuudet eri altaissa olivat lähes samanlaisia. Typen kokonaispitoisuudesta nitraattipitoisuus oli noin 170-190 µg/l, ammoniumpitoisuus noin 4-6 µg/l ja nitriittipitoisuus noin 0,8-0,9 µg/l poistuvassa vedessä. Vastaavat arvot sisääntulevalle järvivedelle olivat 210 µg/l, 9 µg/l ja 0,8 µg/l. Typpifraktioissa ei ollut eroja eri altaiden välillä.

Altistusten päättyessä kerättiin kunkin altaan pohjasedimentistä 20 näytettä, jotka yhdistettiin yhdeksi kokoomanäytteeksi, joka homogenisoitiin. Kokoomanäytteestä eristetyistä näytteistä analysoitiin orgaaninen hiili sekä fosfori- ja typpipitoisuudet. Sedimentin hiilipitoisuus oli tasolla 200 - 300 mg/kg kuiva-ainetta. Fosforipitoisuudet vaihtelivat välillä 150 - 250 mg/kg kuiva-ainetta ja typpipitoisuudet välillä 75 - 220 mg/kg kuiva-ainetta. Altistettujen altaiden välillä ei ollut keskinäistä eroa eikä myöskään eroa kontrollialtaisiin.

Orgaaninen hiili ja ravinnesuolapitoisuudet analysoitiin myös yhdestä vesikasvista, ärviästä. Altaiden välillä ei kuitenkaan voitu todeta merkittäviä eroja.

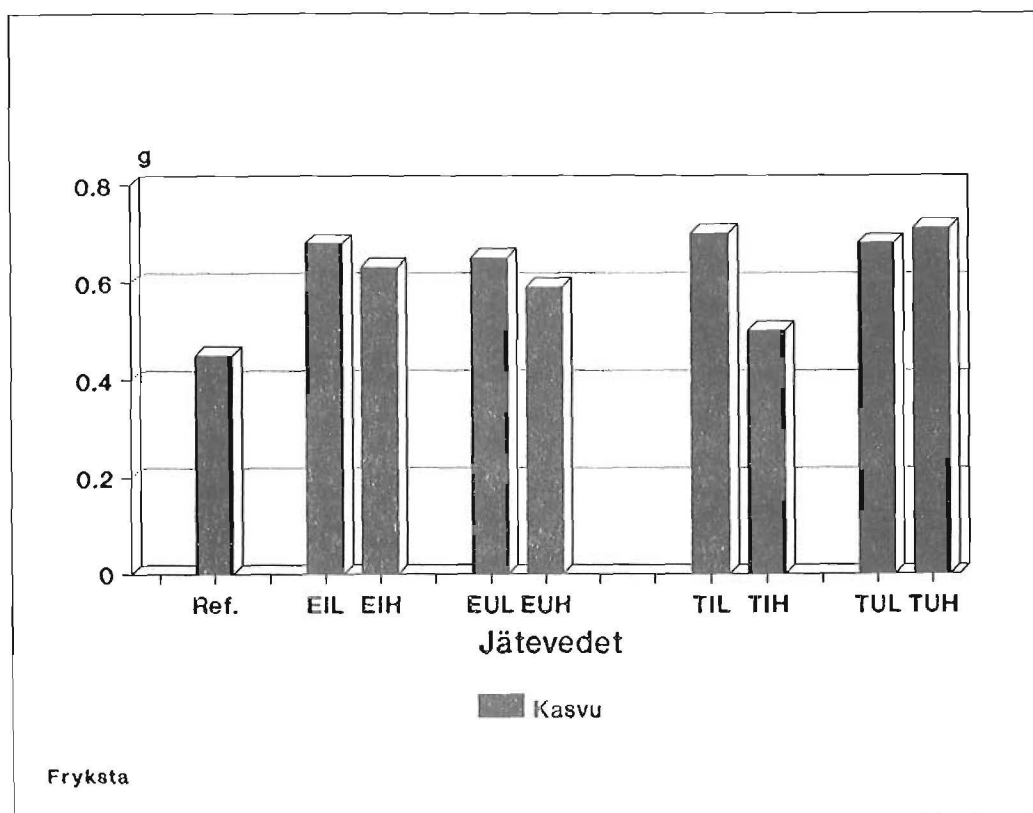
4.7 Kalafysiologia

Koekaloja ei kuollut yhdessäkään altaassa altistuksen aikana. Testatut jätevedet eivät siten käytetyissä laimennuksissa ole olleet kaloille akuutisti toksisia 8 altistusviikon aikana. Näytteenoton yhteydessä ei kaloissa myöskään voitu todeta erityisiä ulkoisia vaurioita tai makroskooppisia loisia. Kahden altistusviikon jälkeen tutkituissa suureissa ei voitu todeta merkittäviä eroavuuksia altistettujen ja vertailukalojen välillä. Tutkittujen suureiden keskiarvot ± keskiarvonkeskivirheet on esitetty liitteen 1 taulukoissa.

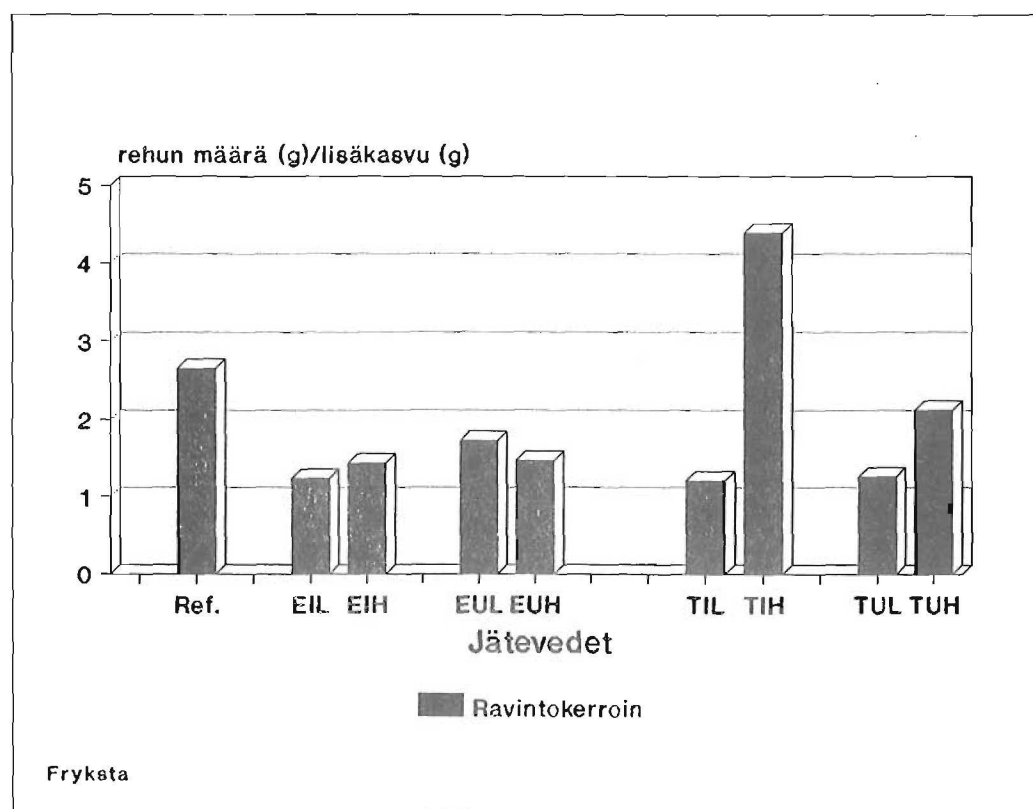
4.7.1 Kasvu

Kalojen keskimääräinen kasvu vuorokaudessa oli suurempi kaikissa altistusryhmissä vertailuryhmään verrattuna (Kuva 21). Kalat kasvoivat kaikissa altistusryhmissä yhtä paljon lukuunottamatta ryhmää TIH (käsitlemätön TCF, 400xlaimennus).

Kaikkiin koealtaisiin annettiin altistuksen aikana sama määrä rehua. Päivittäinen rehun määrä oli kahden ensimmäisen altistusviikon aikana 30 g/allas ja sen jälkeen altistuksen loppuun 20 g/allas. Kalojen ravintokerroin (ruokittu rehun kuiva-aine/lisäkasvu) on esitetty kuvassa 22. Kaikkien altistettujen ryhmien ravintokerroin oli pienempi kuin vertailuryhmän lukuunottamatta käsitlemättömälle TCF vedelle suuremmassa



Kuva 21. Kalojen keskimääräinen kasvu/vuorokausi 8 altistusviikon aikana.

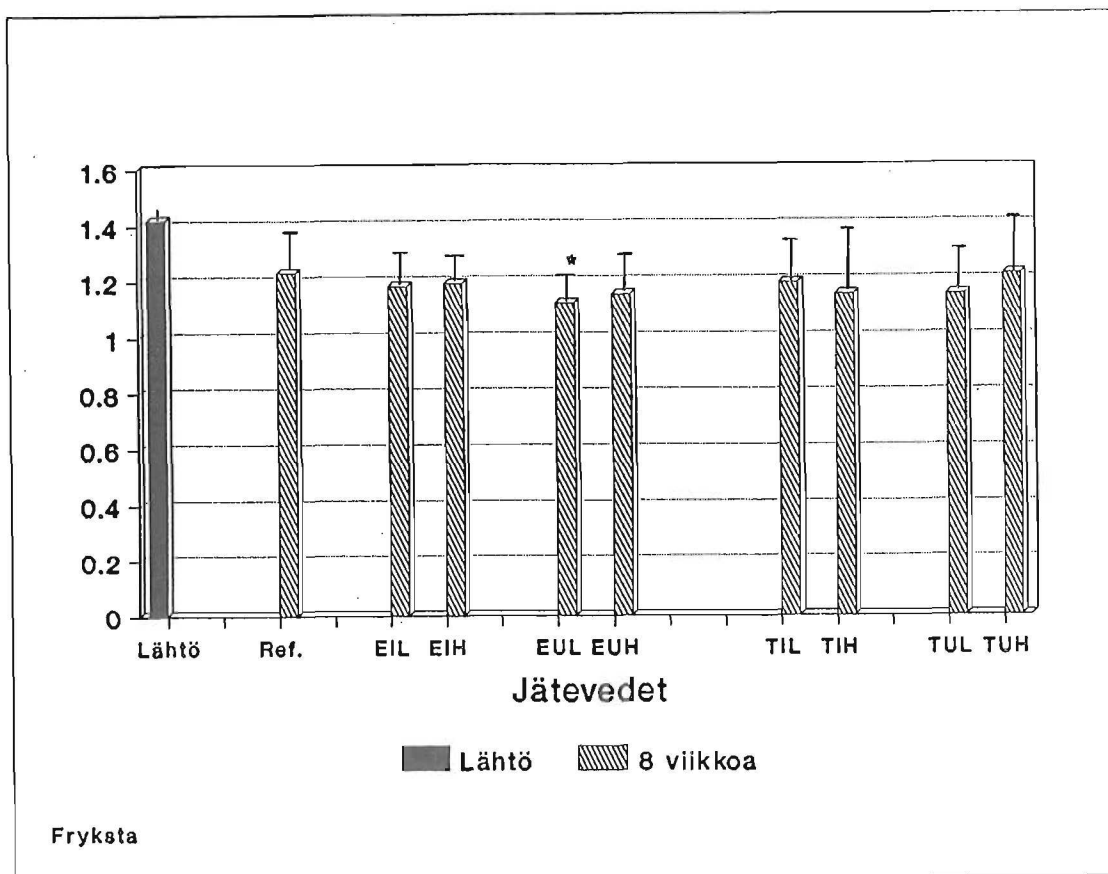


Kuva 22. Kalojen ravintokertoimet 8 altistusviikon aikana.

pitoisuudessa altistettujen kalojen ravintokerrointa, joka oli selvästi suurempi kuin muiden ryhmien.

Kalojen kasvua ja ravinnon käyttöä kuvaavat suureet osoittavat, että tutkituille jätevesille altistetut kalat yhtä ryhmää (TIH) lukuunottamatta kasvoivat selvästi enemmän ja vähemmällä rehulla kuin vertailukalat. Altistetut kalat pystyivät siten paremmin hyödyntämään kasvuun niille annetun rehun. Poikkeuksena tästä ovat ryhmän TIH kalat, joiden ravintokerroin oli selvästi suurempi kuin muissa ryhmissä. Tämän ryhmän kalat, jotka lisäksi kasvoivat selvästi vähemmän kuin muiden altistusryhmien kalat, eivät siten pystyneet hyödyntämään ravinnon mukana saamaansa energiaa kasvuun.

Kalojen kuntokertoimissa (Kuva 23) ei eri ryhmien välillä voitu todeta merkittäviä eroja 8 altistusviikon jälkeen. Kuntokertoimissa oli kuitenkin havaittavissa lievää pienentymistä altistetuissa kaloissa. Altistettujen kalojen energian tarve on lisääntynyt kasvun kiihtyessä. Ne eivät kuitenkaan ole saaneet kaikkea tarvitsemaansa energiaa rehun mukana, vaan ovat myös joutuneet käyttämään rasvavarastojaan energiatarpeensa tyydyttämiseen. Tämä näkyy kuntokerrointen pienentymisenä ja toisaalta sisäelimiä ympäröivän rasvan määrän pienentymisenä. Altistetuissa kaloissa oli nimittäin havaittavissa viskeraalisen rasvamäärän vähentymistä altistuksen aikana. Kalojen kasvua ja kuntoa kuvaavissa suureissa ei voitu todeta selvää annosvasteisuutta, ja erot TIH-ryhmää lukuunottamatta eri altistuspitoisuuksien välillä olivat hyvin pieniä.

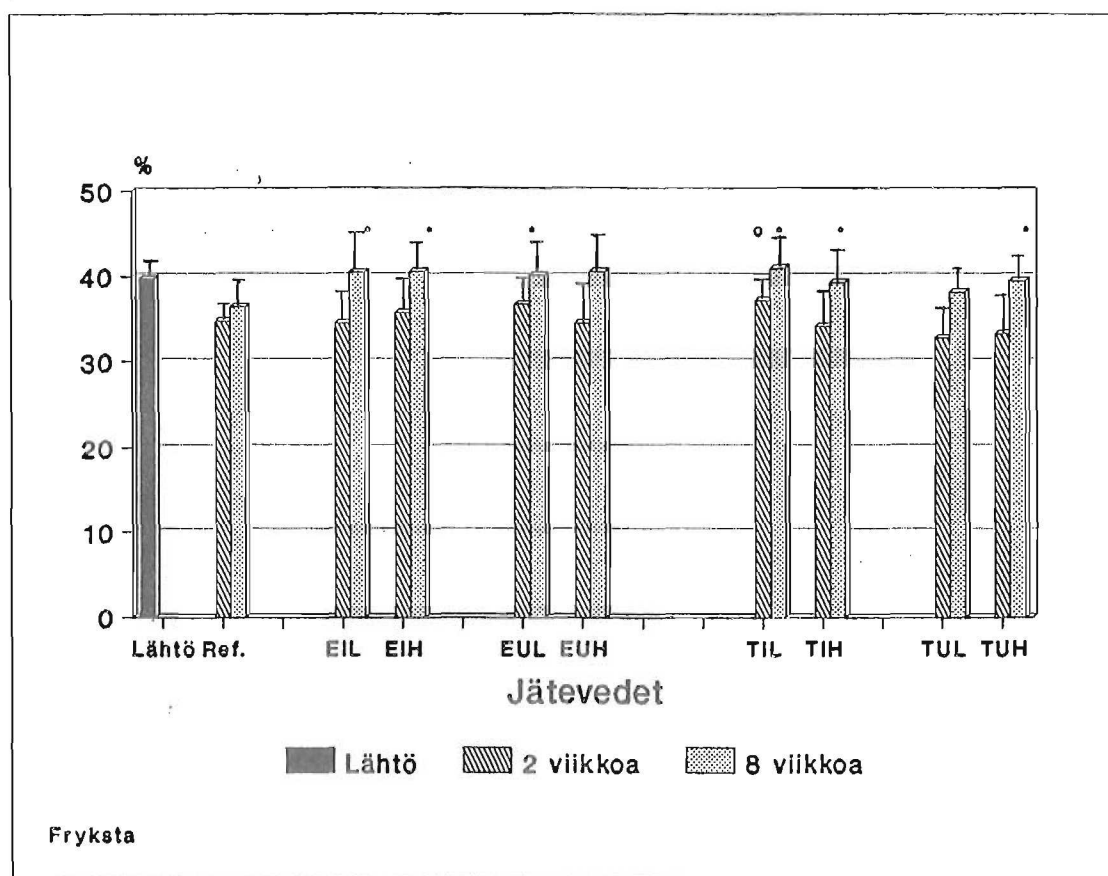


Kuva 23. Kalojen kuntokertoimet 8 altistusviikon jälkeen.

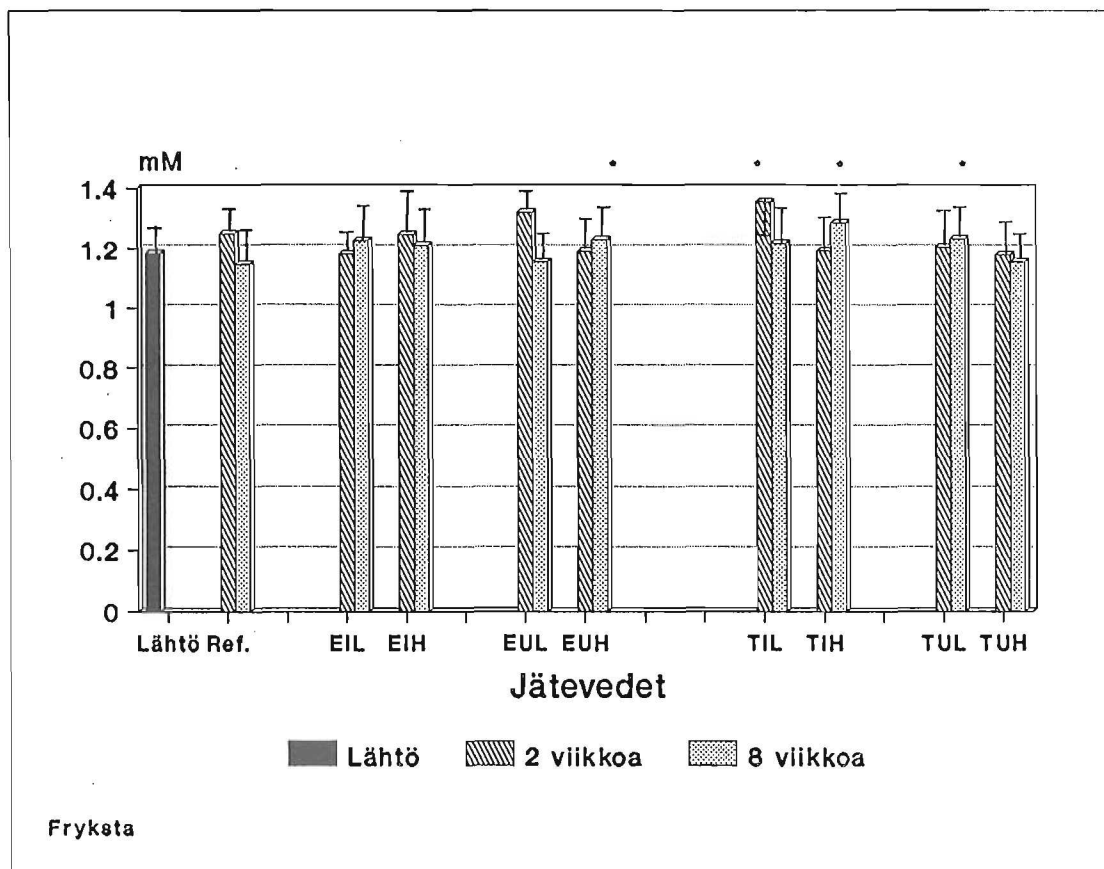
4.7.2 Hematologia

Altistetut kalat olivat altistuksen aikana lisänneet hapenkuljetuskykyään. Tämä näkyy 8 altistusviikon jälkeen kohonneina veriarvoina. Altistettujen kalojen hematokriitti ja hemoglobiiniarvot olivat korkeampia kuin vertailukalojen vastaavat arvot (kuvat 24 ja 25). Vaikka hematokriitti- ja hemoglobiiniarvoissa oli tilastollista merkitsevyyttä altistus- ja kontrolliryhmien välillä olivat muutokset kuitenkin vain noin 10 % luokkaa. Tilastolliset erot ovat seurausta ryhmien hajontojen pienuudesta.

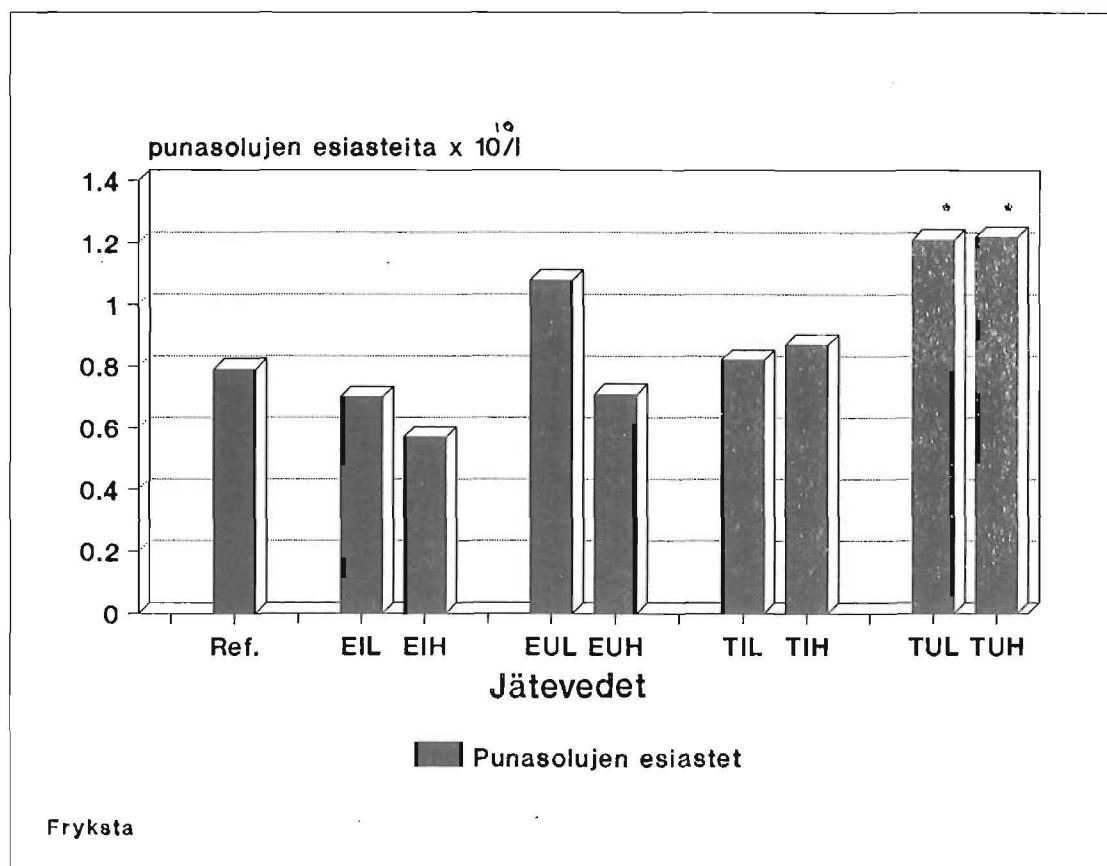
Punasolujen esiasteiden määrät olivat lähes kaikissa altistusryhmissä suuremmat kuin vertailuryhmässä (Kuva 26). Poikkeuksen muodostavat vain ryhmät EIL ja EUH, jossa näiden punasolujen määrät olivat pienemmät kuin vertailuryhmässä.



Kuva 24. Kalojen hematokriittiarvot 2 ja 8 altistusviikon jälkeen.



Kuva 25. Kalojen hemoglobiiniarvot 2 ja 8 altistusviikon jälkeen.



Kuva 26. Punasolujen esiasteiden määrät kaloissa 8 altistusviikon jälkeen.

Altistettujen kalojen valkosolujen kokonaismäärät (WBC) olivat pienempiä kuin vertailukalojen vastaavat määrät lukuunottamatta ryhmää EIH. Erot eri ryhmien välillä olivat kuitenkin pieniä, ja vain trombosyyttien osalta esiintyi tilastollisesti merkitsevää eroa. Erillisiä valkosolutyyppejä tarkasteltaessa (Taulukko 5) voidaan todeta, että kokonaismäärän vähentymisestä huolimatta eräiden valkosolujen määrä lisääntyi altistuksen aikana. Huomattavimmat lisääntymiset olivat trombosyyttien osalta ryhmissä EIH ja TUH.

Taulukko 5. Kirjolohen valkosolujen määrä 8 altistusviikon jälkeen.

Ryhmä	WBC#	Lymfosyytit	Granulosyytit	Trombosyytit
Kont.	3,61±1,05	1,55±0,67	0,61±0,36	1,43±0,50
EIL	3,61±1,38	1,84±0,76	0,64±0,43	1,15±0,68
EIH	3,86±1,21	1,56±0,65	0,65±0,36	1,66±0,69
EUL	3,25±1,18	1,53±0,89	0,63±0,34	1,11±0,52
EUH	3,11±1,15	1,61±0,75	0,54±0,32	0,96±0,74*
TIL	3,23±1,20	1,51±0,75	0,56±0,35	1,18±0,68
TIH	3,09±1,24	1,36±0,88	0,54±0,33	1,18±0,55
TUL	2,75±0,70	1,17±0,63	0,53±0,36	1,04±0,50*
TUH	3,13±1,08	1,56±0,64	0,42±0,21	1,15±0,55

Valkosolujen kokonaismäärä

* Student's t-testi $P < 0.01$

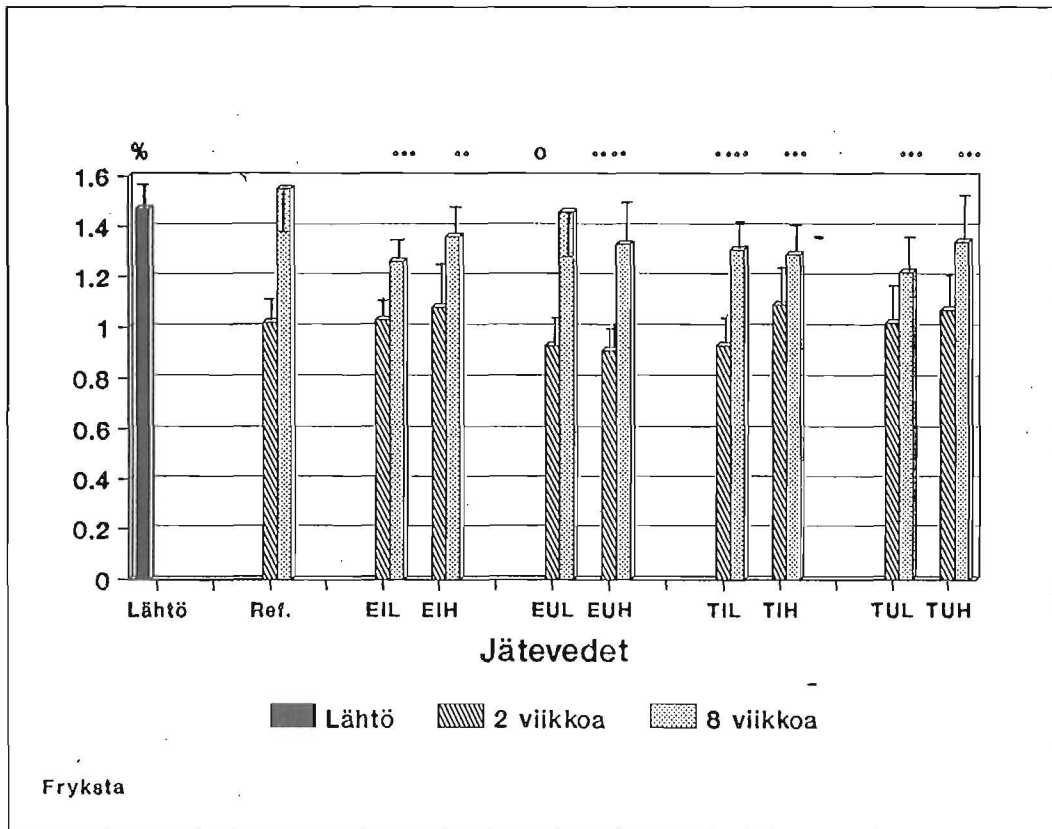
Muutokset valkosolujen kokonaismäärissä ja toisaalta eri valkosoluryhmien määrissä eivät kuitenkaan anna aihetta olettaa häiriöitä kalojen vastustuskyvyssä tai veren hyytymiseen liittyvissä tekijöissä (Larsson ym. 1986).

4.7.3 Maksan toiminta

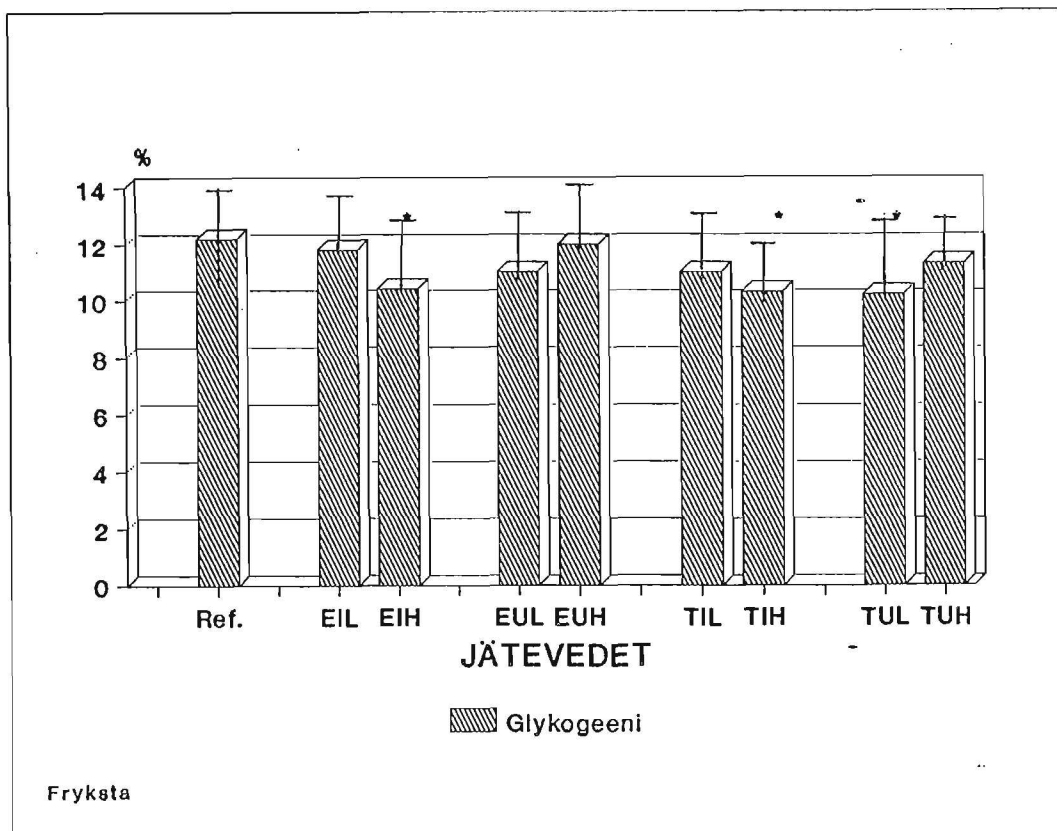
Maksan prosentuaalinen osuus kokonaispainosta (maksan somaattinen indeksi, LSI) oli pienempi altistusryhmien kaloilla vertailuryhmään verrattuna (Kuva 27). Maksan painon lisääntyminen ei siten ole ollut suhteessa koko kalan kasvuun, koska altistusryhmien kalat kasvoivat paremmin. Pienentyneet LSI-arvot voivat viitata myös joihinkin häiriöihin ravinnonotossa (Larsson ym. 1986).

Kahden altistusviikon jälkeen kalojen LSI-arvoissa ei voitu havaita mitään eroja altistusryhmien ja kontrolliryhmien välillä. Se, että LSI-arvot olivat selvästi pienentyneet lähtöarvoista, johtuu koeolosuhteista ja toisaalta annetun ravinnon määrän pienentymisestä koealtaisiin joutumisen jälkeen.

Maksan glykokeenipitoisuuksien havaittiin olevan pienempiä altistetuissa kaloissa 8 altistusviikon jälkeen (Kuva 28). Erot vertailuryhmään olivat vajaat 10 %, joten



Kuva 27. Kalojen LSI-arvot 2 ja 8 altistusviikon jälkeen.

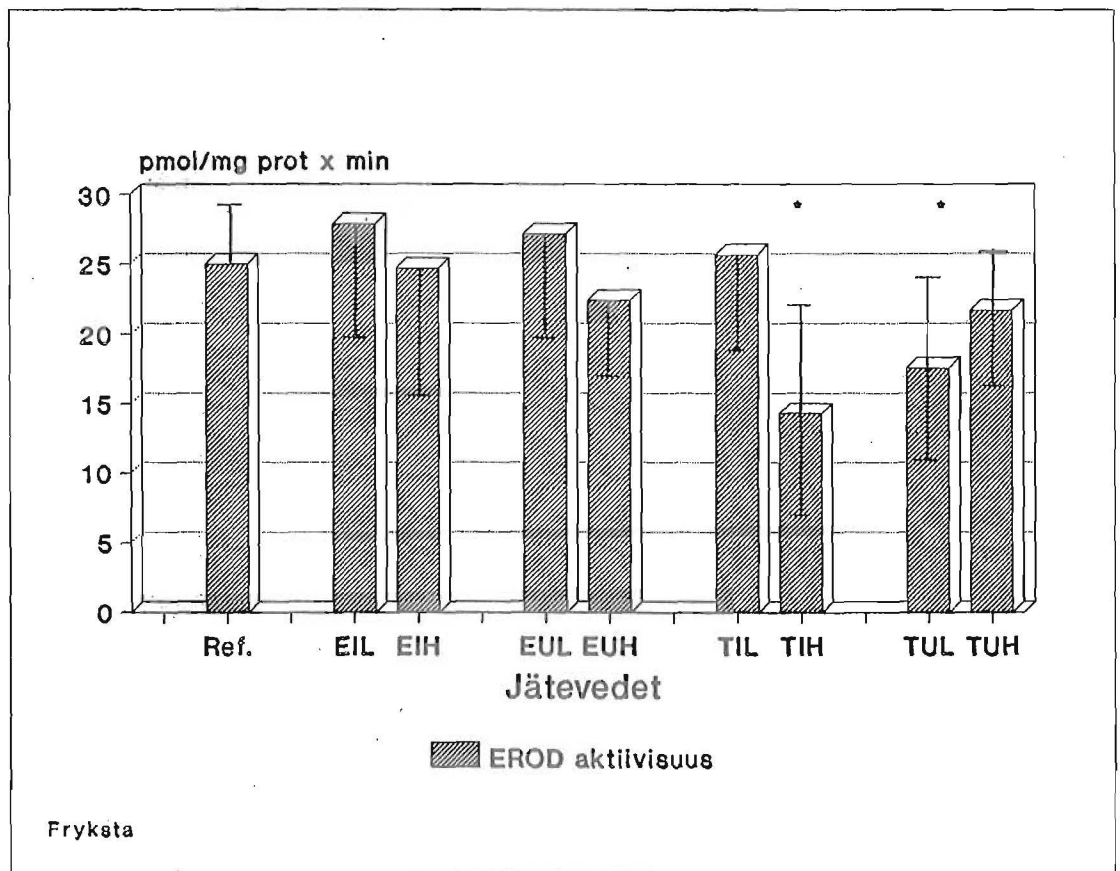


Kuva 28. Kalojen maksan glykogeenipitoisuudet 8 altistusviikon jälkeen.

mistään vakavista vaikutuksista ei voida puhua. Glykokeenin vähentyminen osoittaa kuitenkin, että energiatarpeen lisääntyessä energiavarastoja, kuten maksan glykokeeni, on alettu käyttää.

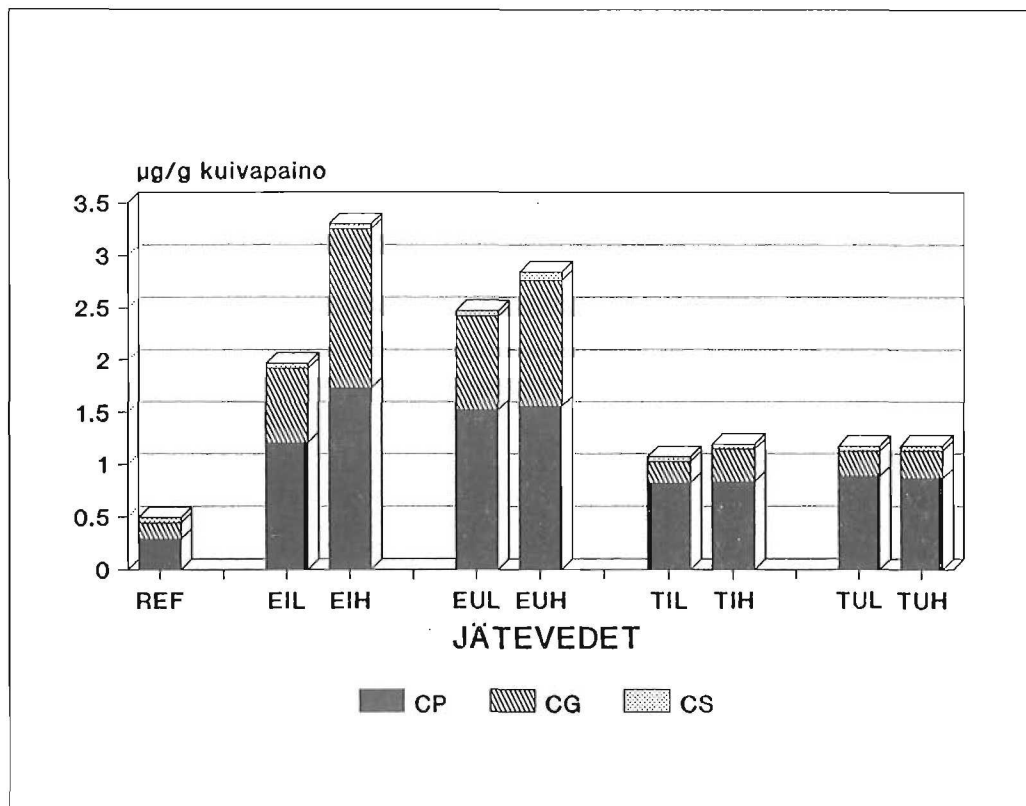
Maksan MFO-systeemiin kuuluvan EROD transferaasientsyymin aktiivisuudessa todettiin merkittävää muutosta kontrolliin verrattuna niissä kaloissa, jotka oli altistettu TCF-jätevedelle (TIH, TUL, TUH) (Kuva 29). Näissä kaloissa aktiivisuus oli merkittävästi pienempi kuin vertailukaloilla. ECF-jätevesille altistetuissa kaloissa muutokset olivat huomattavasti vähäisempiä ja EIL-vedelle altistetussa ryhmässä aktiivisuudessa todettiin lisääntymistä.

Toisen tutkitun detoksikaatioentsyymin, UDP-GT, aktiivisuuksissa eri altistusryhmien välillä ei ollut tilastollisesti merkitseviä eroja, mutta nämä aktiivisuudet olivat kuitenkin kaikissa ryhmissä kontrollikalojen vastaavaa pienemmät.

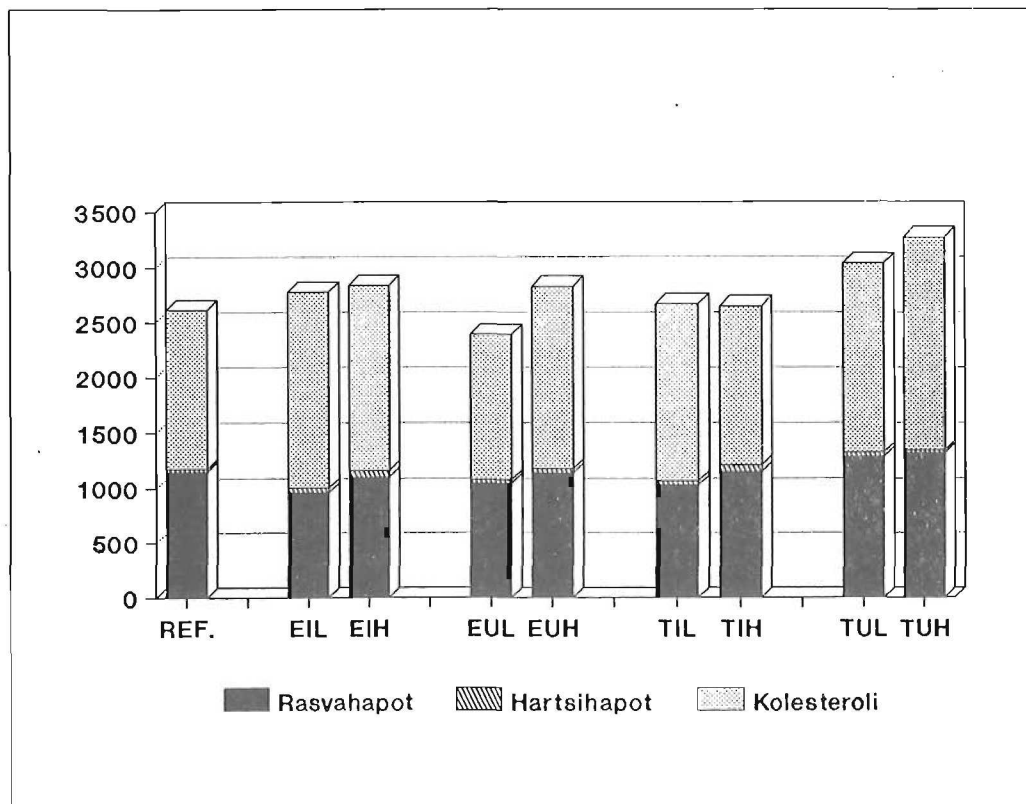


Kuva 29. Kalojen maksan transferaasientsyymin, EROD, aktiivisuudet 8 altistusviikon jälkeen.

Kalojen sapesta analysoidut konjugoituneet organoklooriset yhdisteet ja uuteaineet (rasvahapot, hartsihapot, kolesteroli) on esitetty kuvissa 30 ja 31. Organoklooristen yhdisteiden pitoisuudet olivat pieniä ja luonnossa tavattavien tausta-arvojen tasolla tai jopa näitä pienempiä. ECF- ja TCF- jätevesien välillä oli kuitenkin selvä ero varsinkin klooriguajakolien osalta siten, että TCF-jätevedelle altistettujen kalojen sapesta näitä yhdisteitä löytyi selvästi vähemmän. Todetuissa pitoisuuksissa esiintyi myös selvä annosvasteisuus (Kuva 30).



Kuva 30. Kirjoloihen sapesta analysoitujen konjugoitujen orgaanisten klooriyhdisteiden pitoisuudet 8 altistusviikon jälkeen.



Kuva 31. Kirjoloihen sapesta analysoitujen konjugoitujen uuteaineiden pitoisuudet 8 altistusviikon jälkeen.

Konjugoitujen uuteaineiden osalta sappipitoisuudet eivät poikenneet toisistaan verrattaessa eri jätevesille ja pitoisuuksille altistettuja kaloja. Näidenkään yhdisteiden pitoisuustasoja ei voida pitää kohonneina vaan ne ovat samalla tasolla kuin aikaisemmissa malliekosysteemikokeissa altistumattomista kaloista todetut pitoisuudet (Lehtinen ym. 1993). Pilot-käsitellylle TCF-jätevedelle altistetuissa kaloista analysoidut pitoisuudet ovat ehkä hieman kohonneet vertailukaloista tavattuihin pitoisuuksiin nähden. Merkittävänä voidaan pitää konjugoitujen hartsihappojen todella alhaisia pitoisuuksia kaikissa ryhmissä.

5 TULOSTEN TARKASTELU

Malliekosysteemikokeissa käytetyt suuret laimennukset saattavat tuntua epärealistisilta verrattuna makeassa vesiympäristössä tavallisimmin vallitseviin jätevesien laimennusolosuhteisiin. Vertailun helpottamiseksi tutkimuksessa on kuitenkin huomioitu ne standardisoidut laimennukset, joita on käytetty aikaisemmissa lähinnä murtovesiympäristössä tehdyissä malliekosysteemikokeissa. Jätevesille altistetuissa malliekosysteemialtaissa todettiin suurista laimennuskertoimista huolimatta selviä eroja altistamattomiin altaisiin verrattuna. Yleisesti ottaen voidaan ECF- ja TCF-jätevesien aiheuttamia ympäristövaikutuksia pitää vähäisinä ja erot näiden kahden jäteveden aiheuttamissa vaikutuksissa ovat pieniä.

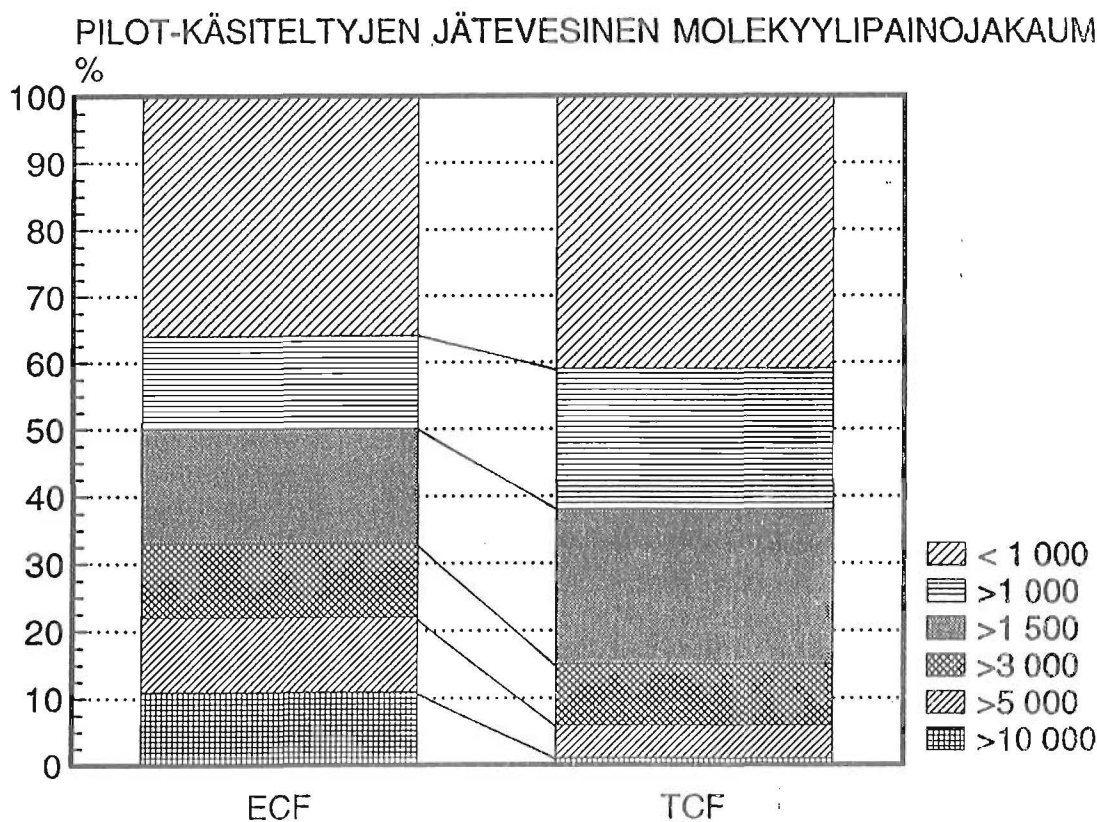
Jätevesien, ja erityisesti TCF-jätevesien, todettiin useissa tapauksissa lisäävän vesikasvien biomassaa ja kasvua. Metsäteollisuuden jätevesien vaikutuksista vesikasveihin on olemassa vain harvoja tutkimuksia. Tämän malliekosysteemitutkimuksen vesikasvien tutkimustuloksien vertailua aikaisempiin kenttätutkimuksiin (Eloranta 1970, Kurimo 1970) hankaloittaa myös se, että aikaisemmat selvitykset on tehty aikana, jolloin prosessi- ja jätevesien käsittelytekniikka olivat nykyisistä selvästi poikkeavia. Tehtyjen kenttätutkimusten aikana tehtaiden kuitupäästöt olivat myös merkittäviä. Verrattaessa mainittujen kenttätutkimusten perusteella eri vesikasvien herkkyyttä jätevesivaikutuksille voidaan kuitenkin todeta, että nyt malliekosysteemeissä käytetyt kasvilajit kuuluvat jätevesille herkimpiin lajeihin, mahdollisesti lukuunottamatta isoa näkinpartaa ja ulpukkaa.

Planktonin osalta käytettävissä olevat tutkimustulokset ovat pääosin vanhoja. Eloranta (1970) raportoi, että värilliset yhdisteet yleensä estävät kasviplanktonin kasvua valaistuksen vähentyessä metsäteollisuuden jätevesien purkualueilla. Koristelevien (*Desmidiaceae*) esiintymistiheyden on lisäksi todettu pienenevän metsäteollisuuden jätevesialueilla. Piilevien (*Bacillariophyceae*) osuuden on samanaikaisesti todettu lisääntyvän. Tässä yhteydessä on muistutettava, että kenttätutkimukset on tehty sulfiittisellutehtaan alapuolisessa vesistössä, ja tehtaan puhdistustekniikka on ollut vanhanaikainen ja jäteveden pH-arvot hyvin pieniä. Nyt tehdyissä malliekosysteemitutkimuksissa ei voitu todeta selviä eroja piilevien ja koristelevien välillä, vaan jätevedet vaikuttivat koko kasviplanktoniin. Siniviherlevien (syonobakteerit) ja eläinplankton ryhmien, *Rhizopoda* ja *Ciliata* runsaampi esiintyminen osoittanee vaikutuksia altistetuissa malliekosysteemialtaissa. Tällainen vaikutus todettiin ensisijassa käsittelemättömälle TFC-jätevedelle altistetuissa altaissa, mutta jossain määrin myös ECF-vesille altistetuissa altaissa.

Malliekosysteemien perustuotannossa ei todettu suuria eroja eri jätevesille altistettujen

ja kontrollialtaiden välillä. Tuloksista on havaittavissa tietty jätevesien fosforikuormituksesta aiheutunut kuormitus.

Kokeissa käytettyjen jätevesien yhtenä erona näyttää olevan, että TCF-jätevesissä on helposti hajoavan orgaanisen aineksen osuus suurempi kuin ECF-jätevesissä. Eräänä syynä tähän on ehdotettu, että otsoni TCF valkaisun aikana pilkkoo suurimolekyylistä ainesta. Tätä ehdotusta tukevat molekyylipainojakaumasta tehdyt tutkimukset, jotka osoittavat, että TCF-jätevedet sisältävät suhteellisesti vähemmän yhdisteitä, joiden molekyylipaino on suurempi kuin 3000, ECF-jätevesiin verrattuna (Kuva 32).



Kuva 32. Pilot-käsiteltyjen jätevesien orgaanisten yhdisteiden molekyylipainojakauma. Tulokset KCL:sta.

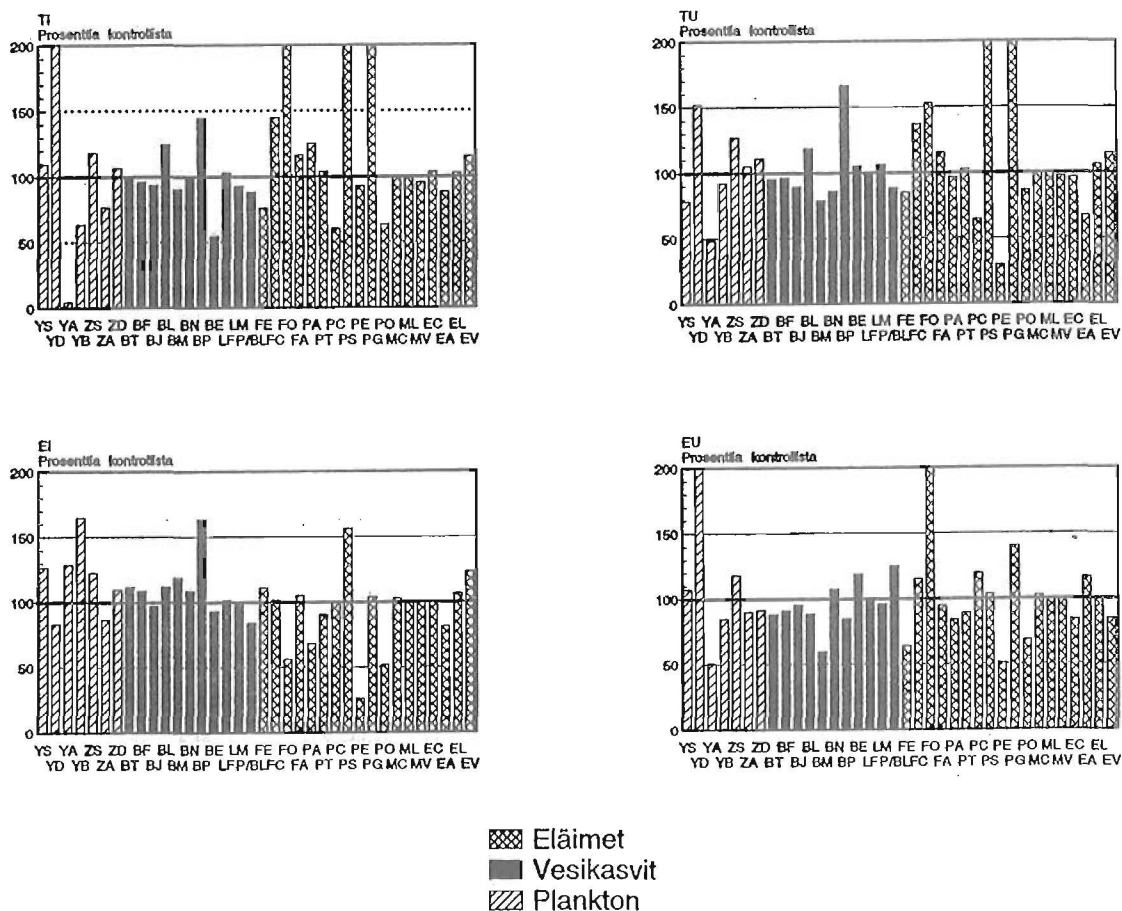
Edellä kuvatut vaikutukset voivat olla seurausta toksisista vaikutuksista, jotka vähentävät kilpailua ja antavat tilaa opportunistisille nopeasti lisääntyville lajeille. Selviä toksisia vaikutuksia ei kuitenkaan voitu havaita. Heikkoihin toksisiin vaikutuksiin voisivat viitata eräiden eläinryhmien, kuten päiväkorenon toukkien pienempi määrä, simpukoiden vähäisempi painon lisäys sekä pienempi kalojen kasvu käsittelemättömän TCF-jäteveden suuremmassa altistuspitoisuudessa (TIH). Tässä ryhmässä oli altistuksen päättyessä vain muutama kalayksilö jäljellä, mutta niiden paino oli muiden ryhmien kaloja suurempi. Eräät metsäteollisuuden jätevesissä esiintyvät yhdisteet kuten esim. steroidit voivat vaikuttaa altistuvien organismien energian käytön suuntaamiseen, ja siten mm. lisätä somaattista kasvua.

Malliekosysteemitutkimuksissa ekosysteemin rakennetta ja toimintaa kuvaavien parametrien avulla saadaan runsaasti aineistoa ja tietoa, jonka perusteella monesti on vaikea luoda selvää yleiskuvaa todetuista vaikutuksista. Tulosten perusteella saatava vaikutuskuva voi heijastaa yhtä hyvin toksisia kuin rehevöittäviä vaikutuksia (inhibi-

tio, stimulaatio) sekä niiden seurauksena aiheutuvia vuorovaikutuksia (kilpailu, predaatio ym.). Tästä syystä malliekosysteemitutkimusten tulokset ovat usein erilaisia kuin yksinkertaisten toksisuustestien antamat tulokset. Kun malliekosysteemeistä saatava vaikutuskuva ei luonnon ekosysteemien tavoin ole täysin yksiselitteinen, ei myöskään voida olettaa, että selviä yksittäisiin yhdisteryhmiin liittyviä annosvasteita voitaisiin esittää.

Malliekosysteemitutkimuksissa tarkastellaan lähes sataa eri muuttujaa, jotka kuvaavat ekosysteemin rakennetta ja toimintaa. Siksi on pyrittävä löytämään tapoja, jotka tiivistetysti ja kattavasti kuvaavat vaikutusten voimakkuutta ja systeemin "epätasapainon" astetta. Malliekosysteemin menetelmän kehittämisessä on pyritty painottamaan toiminnallisia muuttujia yhdessä eläin- ja kasviyhteisöjen laadullisten ja määrällisten koostumusten kanssa, jolloin tutkimusaineiston esittämiseksi asetetaan entistä suurempia vaatimuksia. Vaikutuskuva on edelleen monimutkaistamassa se, että tällä hetkellä ei ole tarpeeksi tietoa painottaa ja arvioida muuttujien ekologista painoarvoa, ts. arvioida esim. elion kasvun vähentymisen suhdetta toisen elion fysiologiassa todettuihin muutoksiin.

Ennenkuin tutkimuksissa käytettyjen muuttujien merkitys ja keskinäinen suhde yksiselitteisesti voidaan arvioida ja määrittää on löydettävä tapa, jonka avulla malliekosysteemikokeissa kerätty laaja aineisto voidaan havainnollisesti esittää. Pyrkimyksenä tulosten esittämiseksi tiivistetyssä muodossa on kuvissa 33-35 esitetty



Kuva 33. Jätevesille altistettujen malliekosysteemien rakennetta ja kasvua kuvaavien suureiden prosentuaalinen ero kontrolliarvoihin. Lyhenteet selitetty liitteessä 2/3 sivulla 61.

malliekosysteemin oleellisia osia (vesikasvit ja eläimistö) sekä kalafysiologisia suureita kuvaavien suureiden prosentuaalinen ero kontrolliarvoihin. Kunkin suureen kontrollialtaan keskiarvolle on annettu arvo 100 % ja jätevesille altistettujen altaiden vastaavien parametrien keskiarvo on suhteutettu prosentuaalisena (+/-) erona tähän lukuun.

Kuvasta 33 ilmenee, että kontrollia pienempiä arvoja ts. selvää eri lajien lukumäärän, biomassan tai kasvun pienentymistä esiintyy harvoissa suureissa. Tämä antaa aiheutta olettaa, että jätevedet eivät merkittävästi ole heikentäneet eri eliöiden lisääntymismahdollisuuksia tai huonontaneet ja rajoittaneet eliöiden elintilaa. Kontrolliarvoja pienempiä arvoja esiintyy lähinnä pohjaeläimien määrää kuvaavissa suureissa, eivätkä ECF- ja TCF-altistus tässä suhteessa poikkea toisistaan.

Kontrolliarvoista poikkeavia suurempia arvoja esiintyi enemmän TCF-altistuksessa. Tämä viittaa siihen, että tutkittujen TCF-jätevesien rehevöittävä vaikutus olisi suurempi kuin tutkittujen ECF-jätevesien, ainakin lyhyellä aikavälillä. Rehevöittävä vaikutus voisi puolestaan olla seurausta orgaanisen aineen koostumuksesta, joka TCF-jätevedessä on molekyylikooltaan pienempää ja helposti hajoavanpaa ja näin ollen käyttökelpoisempaa eri organismeille.

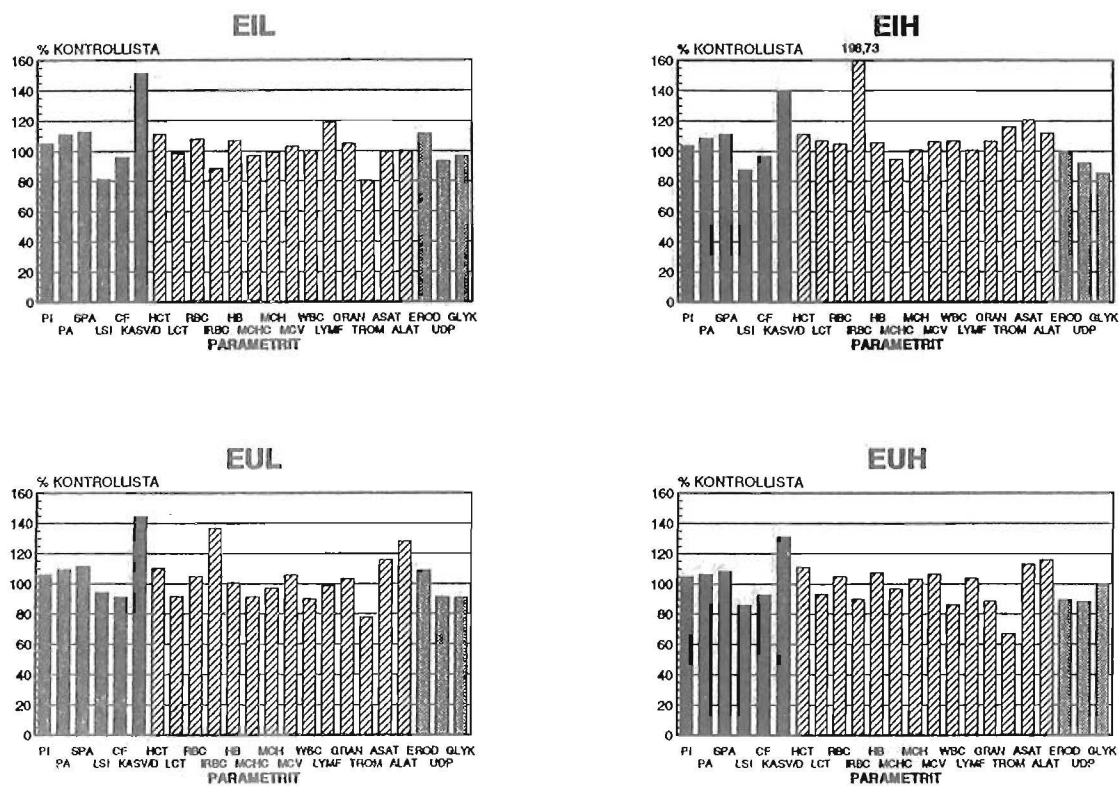
Kuvassa 33 esitetyt suureet edustavat ja kuvaavat laajaa joukkoa ominaisuuksia. Ne eivät edusta 36 painoarvoltaan samanlaista muuttujaa, joka on huomioitava tuloksia tulkittaessa. Tulkintaa on vaikeuttamassa vielä eräs ulottuvuus nimittäin se, että prosentuaalinen poikkeama pienempään suuntaan voi enintään olla 100 %, mutta suurempaan suuntaan useita satoja prosenteja. Tässä esitystavassa suurempaan tai pienempään suuntautunut poikkeama saa saman painoarvon, vaikka sen ekologisesta perspektiivistä itse asiassa tulisi edustaa moninkertaisesti suurempaa painotusta jompaan kumpaan suuntaa. Kuvien kiistaton tulkinta on siten varsin vaikeaa.

Kalafysiologisten suureiden prosentuaalinen ero kontrolliin on tutkittujen eri jätevesien osalta esitetty kuvissa 33 ja 34. Kaikkiaan tutkittiin 23 eri suuretta.

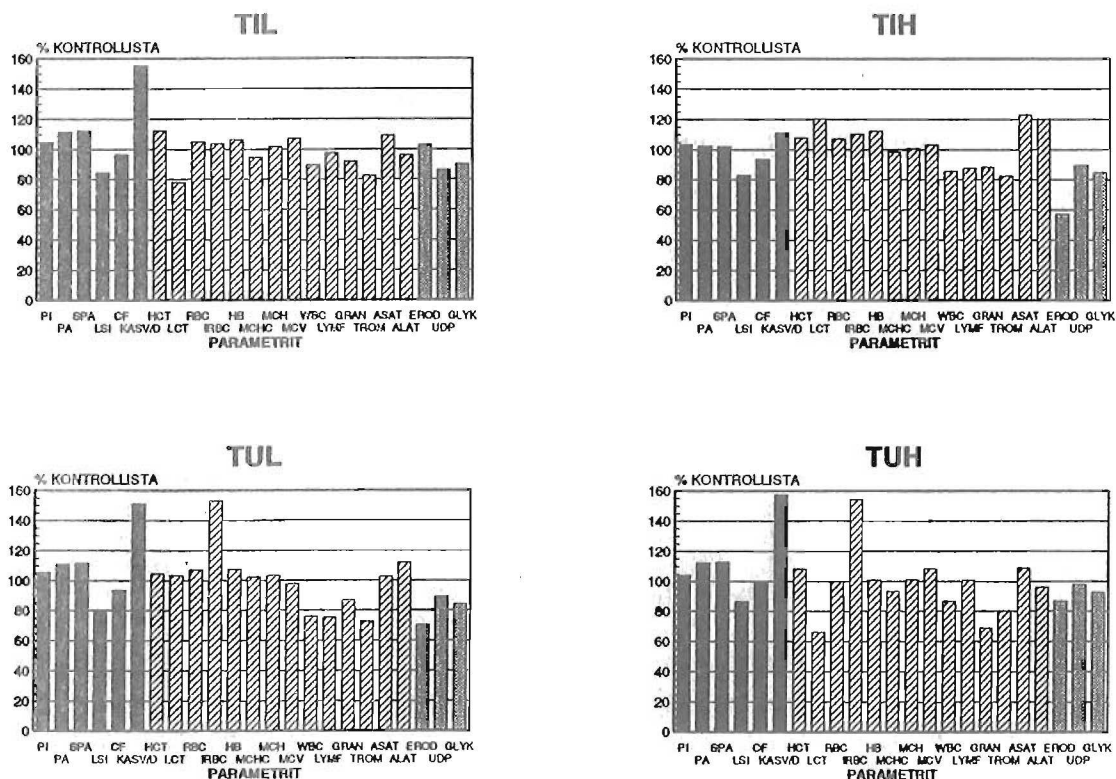
Näiden suureiden kuvaamissa vasteissa todettiin pienentymistä kontrolliin verrattuna 34-43 %:ssa tutkituista vasteista. Poikkeuksen tästä muodostaa ryhmä EIH, jossa pienentymistä todettiin vain 22 % tutkituista vasteista. Pienentymistä todettiin merkittävimmin maksan somaattisessa indeksissä, valkosolujen määrässä sekä maksan MFO-systeemiin kuuluvien entsyymien aktiivisuuksissa. Entsyymiaktiivisuuksien osalta pienentyminen kontrolliin nähden osoittaa inhibitiivista vaikutusta. Muiden suureiden osalta muutoksen inhibitiivisyys ei ole yhtä yksiselitteinen.

ECF- ja TCF-jätevesiä verrattaessa yli 10 % poikeamia esiintyi enemmän TCF-jätevedelle altistetuissa ryhmissä, mutta ECF- ja TCF-jätevesien aiheuttamat muutokset olivat yleensä samansuuntaisia.

Kaikissa altistusryhmissä kalojen kasvu lisääntyi kontrolliin verrattuna ja useissa ryhmissä tämä kasvun lisäys oli merkittävää. Vastaavanlaista kalojen kasvun lisääntymistä on todettu aikaisemmissa puunjalostusteollisuuden jätevesillä tehdyissä tutkimuksissa (Lehtinen ym. 1993). Kasvun lisääntymisestä huolimatta kalojen ravintokerroin, jolla mitataan annetun ravinnon suhdetta biomassan lisäykseen, olivat altistettujen kalojen osalta pienentyneet kontrollikaloihin verrattuna. Tämä viittaa jonkinlaiseen anaboliseen vaikutukseen, jossa jätevedet sisältäisivät kasvua kiihdyttäviä ja lisääviä



Kuva 34. Tutkittujen kalafysiologisten parametrien prosentuaalinen ero kontrollista ECF-jätevesille altistetuissa ryhmissä.



Kuva 35. Tutkittujen kalafysiologisten parametrien prosentuaalinen ero kontrollista TCF-jätevesille altistetuissa ryhmissä.

yhdisteitä. Kiihtynyt kasvu on kuitenkin aiheuttanut energiatarpeen lisääntymistä, joka on johtanut kalojen ravintovarojen kuluttamiseen ja tämä ilmenee mm. altistettujen kalojen kuntokerrointen pienentymisenä ja viskeraalisen, sisäelimiä ympäröivän, rasvan määrän pienentymisenä. Kalojen kasvussa ja energia-aineenvaihdunnassa todetut muutokset ovat samansuuntaisia sekä ECF- että TCF-altistuksessa, joten tässä suhteessa tutkittujen jätevesien aiheuttamat vaikutukset eivät poikkea toisistaan.

Energiatarpeen lisäys aiheuttaa lisääntyvää hapentarvetta ja tutkimuksessa todettiin altistettujen kalojen veriarvojen kohoamista, joka osoittaa, että kalat ovat lisänneet hapenkuljetuskykyään. Veriarvojen kohoamista voidaan pitää seurauksena aineenvaihdunnan vilkastumisesta eikä välittömänä jätevesialtistuksen aiheuttamana muutoksena. Veriarvojaan kohottamalla kalat ovat sopeutuneet altistuksen aiheuttamaan aineenvaihdunnan muutokseen.

Veren valkosolujen määrissä todettiin pääsääntöisesti pienentymistä kontrollikaloihin verrattuna. Valkosolujen määrissä oli eri altistusryhmien välillä kuitenkin eroja eivätkä muutokset olleet yhtä selväsuuntaisia kuin punasolujen osalta. Mitään selvää syytä ei myöskään voida osoittaa valkosolujen määrän muutoksille.

Maksan entsyymiaktiivisuuksissa todettiin merkittävimmät muutokset TCF-jätevesille altistetuissa kaloissa. Näissä kaloissa todettiin EROD-aktiivisuuden vähentymistä, joka poikkeaa aikaisemmista tuloksista, jotka ovat osoittaneet tämän aktiivisuuden lisääntymistä metsäteollisuuden jätevesille altistetuissa kaloissa (Andersson ym. 1988, Södergren ym. 1989, Lindström-Seppä 1990). ECF-jätevesille altistettujen kalojen EROD-aktiivisuuksissa ei ollut merkittävää eroa kontrollikaloihin verrattuna. Kaloissa todettuja EROD-entsyymien vasteita on pidetty tietyinä altistumisen biomarkkerina erilaisille teollisuusjätevesille. Fysiologisten, toksikologisten ja muiden ympäristötekijöiden osuus on kuitenkin ymmärrettävä, jotta todettut vasteet voidaan oikein tulkita (Jimenez ym. 1990). Nyt todetun EROD-aktiivisuuden pienentymisen riippuvuutta esim. jätevesissä esiintyneisiin klooriorgaanisiin yhdisteisiin tai hartsihappoihin on vaikea osoittaa, koska kaloista analysoidut näiden yhdisteiden pitoisuudet olivat niin pieniä eivätkä ne toisaalta aiheuttaneet vasteita ECF-jätevedelle altistetuissa kaloissa. Toisaalta puhtaalle TCF-jätevedelle altistettujen kalojen EROD-aktiivisuuksia ei aikaisemmin liene tutkittu, joten vertailuaineisto puuttuu.

Toisessa tutkimuksessa maksan entsyymissä UDP-GT todetut muutokset eivät olleet merkittäviä altistettujen ja kontrollikaloiden välillä. Tämän entsyymin aktiivisuudet olivat altistetuissa kaloissa kuitenkin pienempiä kuin vertailuryhmän kaloissa. Hartsihappojen om. mm. aikaisemmissa tutkimuksissa todettu pienentävän tämän entsyymin aktiivisuuksia (Oikari & Nakari 1982, Tana 1988).

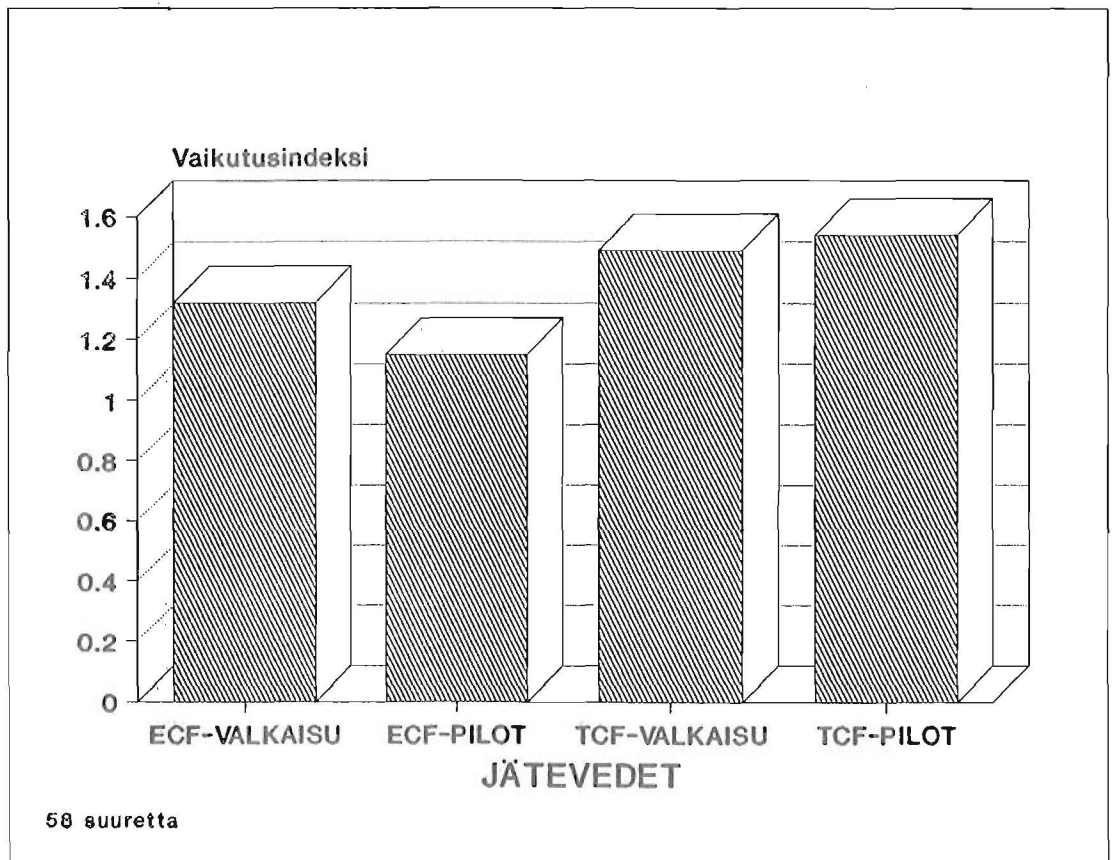
Kalojen sapesta analysoidut konjugoitujen organoklooriyhdisteiden ja uuteaineiden pitoisuudet olivat kuitenkin pieniä ja luonnossa metsäteollisuuden yläpuolisissa vesistön osissa havaitulla tasolla (Oikari & Kunnamo-Ojala 1987) eikä niiden ja todettujen vasteiden välistä riippuvuutta voi osoittaa. Pitoisuudet osoittavat myös sen, että tutkitut jätevedet eivät ole sisältäneet suuria määriä näitä yhdisteitä.

Tutkitut jätevedet voidaan pyrkiä asettamaan aiheuttamiensa vaikutusten suhteen keskenäiseen järjestykseen tavalla, jota on aikaisemmin käytetty metsäteollisuuden jätevesillä (Lehtinen ym. 1991). Tässä työssä esiteltiin vaikutusindeksi, joka perustuu siihen, että prosentuaalinen poikkeama kontrolliarvosta pisteytetään. Prosentuaalinen poikkeama kontrollista pisteytetään siten, että poikkeama 0-10 % saa 0 pistettä, 10-

20 %:n poikkeama antaa 1 pisteen, 20-30 % 2 pistettä, 30-40 % 3 pistettä, 40 -50 % 4 pistettä ja yli 50 %:n poikkeama kontrollista antaa 5 pistettä. Sen jälkeen jätevesikohtaiset pisteet lasketaan yhteen ja jaetaan suureiden kokonaismäärällä. Näin saatua keskiarvoa kutsutaan vaikutusindeksiksi. Indekseissä on huomioitu sekä kontrolliarvoja suuremmat että myös kontrolliarvoja pienemmät arvot. Indeksien perustana olevat suureiden prosentuaaliset erot kontrolliarvoista on esitetty liitteen 2 taulukoissa.

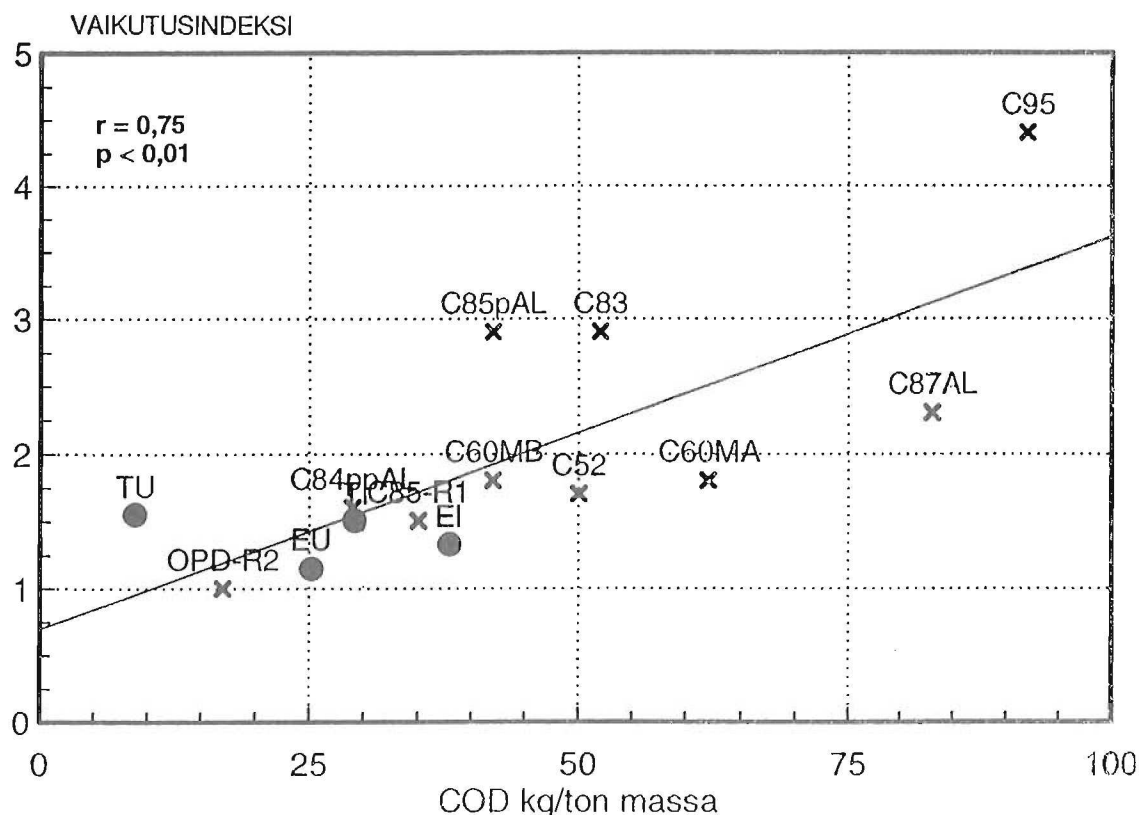
Kuvassa 36 on esitetty vaikutusindeksi, jossa on yhdistetty sekä varsinaisessa malliekosysteemialtaassa tutkitut ja kalafysiologisessa altistuksessa tutkitut suureet, kaikkiaan 58 suuretta. Suurimman laskennallisen vaikutusindeksin (1,54) sai pilot mittakaavaisessa aktiivilietelaitoksessa käsitelty TCF-jätevesi. Vastaavan käsittelemättömän TCF-jäteveden vaikutusindeksi oli 1,49 eli käytännössä yhtä suuri. Laskennallisten vaikutusindeksien perusteella jäteveden käsittely pilot-mittakaavaisessa aktiivilietelaitoksessa ei ole poistanut jätevesistä aiheutuvia malliekosysteemeissä todettavia vaikutuksia. Akuutin toksisuuden tämä jäteveden käsittely on kyllä poistanut, joka ilmenee tämän projektin biologisen karakterisoinnin yhteydessä saaduista tuloksista (Verta ym 1994). Vaikutusindeksin suurentumista aktiivilietelaitoskäsittelyn jälkeen on aiemmin todettu SYTYKE-projektin yhteydessä tehdyissä lehtipuumassan tuotannosta aiheutuvien jätevesien vaikutustutkimuksissa (Lehtinen ym 1992).

ECF-jäteveden vaikutusindeksit olivat pienempiä kuin vastaavat TCF-jäteveden. ECF-jäteveden vaikutusindeksit olivat 1,32 käsittelemättömälle vedelle ja 1,15 käsitellylle jätevedelle. Tämän mukaan pilot-mittakaavainen aktiivilietekäsittely on vähentänyt ECF-jäteveden malliekosysteemeissä havaittuja vaikutuksia.



Kuva 36. Malliekosysteemitutkimuksissa tutkittujen jätevesien vaikutusindeksi (58 suuretta).

Kuvan 36 esittämiä vaikutusindeksejä on edelleen verrattu metsäteollisuuden jätevesillä aikaisemmin suoritettuihin malliekosysteemitutkimuksiin ja niissä laskettuihin vaikutusindekseihin (Kuva 37). Kunkin tutkitun jäteveden vaikutusindeksi on suhteutettu COD:n määrään per tonni massaa (COD/t massaa). Vaikka indeksivertailussa on heikkouksia on kuva hämmästyttävän selvä. Vaikutusindeksin ja COD:n määrällä massatonna kohden näyttää olevan riippuvuutta, joka johtunee siitä, että COD:n kuvaamalla orgaanisen aineen määrällä on merkitystä jätevesien vaikutuspotentiaaliin. TCF-jätevesi ja erityisesti pilot-käsitelty TCF-vesi (TU) näyttää kuitenkin jäävän tämän selitysmallin ulkopuolelle, koska sen vaikutusindeksi on suurempi suhteessa massatonnin COD:hen.



Kuva 37. Tutkittujen pilot-käsiteltyjen ECF- ja TCF-jätevesien vaikutusindeksi verrattuna aikaisempiin metsäteollisuuden jätevesien malliekosysteemitutkimuksiin.

6 JOHTOPÄÄTÖKSIÄ

ECF- ja TCF-jätevesien malliekosysteemialtaissa aiheuttamien vaikutusten väliset erot ovat pieniä.

Tutkittujen TCF-jätevesien sisältämä orgaaninen aines näyttää olevan helpommin hajoavaa ja siten organismeille helpommin käytettävissä verrattuna ECF-jätevesiin. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että orgaaninen aines pilkkoutuu enemmän TCF-valkaisussa.

Malliekosysteemeistä saatu vaikutusten kokonaiskuva osoittaa, että käytetyissä laimennuksissa kaikkien tutkittujen jätevesien toksisuuteen ja ekosysteemin toimintojen estymiseen viittaavat vaikutukset ovat vähäisiä. Vaikutukset ovat enem-

mänkin rehevöittäviä ja orgaanisen aineen koostumuksesta ja molekyylikoosta riipuen **TCF-jäteveden rehevöittävä vaikutus voi lyhytaikaisesti olla suurempi**. Eräiden vesikasvi- ja selkärangattomien eläinlajien biomassa kontrolliin nähden lisääntyi TCF-altistuksessa. Planktonitutkimukset viittaavat kaikkien tutkittujen jätevesien rehevöittävään vaikutukseen.

Samoin **kala-altistukset** osoittivat **toksisten vaikutusten ollen pieniä**. Muutokset useimmissa suureissa olivat kontrolliin verrattuna alle 10 % ja ECF- ja TCF-jätevesien aiheuttamat vasteet olivat samansuuntaisia. Kaloihin kohdistuvat vaikutukset näkyivät selvimmin **energia-aineenvaihdunnassa ja maksan toiminnassa**. Kalojen kasvu lisääntyi jätevesialtistuksessa, mutta energiatarpeen lisäys kulutti toisaalta niiden vararavintoja. Kalojen hapenkuljetuskyvyssä ei esiintynyt häiriöitä. Vierasainevaihduntaan liittyvien entsyymien aktiivisuudessa todettiin pienentymistä TCF-altistuksessa. Teollisuusjätevesille altistumisen bioindikaattorina pidettävän maksan EROD-entsyymin aktiivisuuden pienentymisestä saatiin viitteitä TCF-altistuksessa, joka on päinvastainen tulos verrattuna aikaisempiin metsäteollisuuden jätevesillä tehtyihin kalafysiologisiin tutkimuksiin.

Malliekosysteemin rakennetta ja kalafysiologisia vasteita kuvaaviin suureisiin perustuvien laskennallisten vaikutusindeksien perusteella voidaan tutkitut jätevedet asettaa vähenevien vaikutusten mukaan seuraavaan keskinäiseen järjestykseen: TCF-pilot > TCF-valkaisu > ECF-valkaisu > ECF-pilot.

Jäteveden käsittely pilot-mittakaavaisessa aktiivilietelaitoksessa ei vähentänyt TCF-jäteveden vaikutuksia malliekosysteemeissä, mutta pienensi ECF-jäteveden vaikutuksia.

Aikaisempiin metsäteollisuuden jätevesillä tehtyihin malliekosysteemikokeisiin verrattuna nyt tutkittujen jätevesien vaikutuspotentiaali on pienimpien joukossa. Vaikutuspotentiaalin ja COD:n (kg/tonni massaa) välillä on riippuvuutta keskenään, mutta vaikutusten ja AOX:n välistä riippuvuutta ei voida osoittaa.

KIRJALLISUUS

- Andersson, T., Bengtsson, B-E., Förlin, L., Härdig, J. & Larsson, Å., 1987. Long-term effects of bleached kraft mill effluents on carbohydrate metabolism and hepatic xenobiotic biotransformation enzymes in fish. - *Ecotoxicol. Environm. Safety* 13, 53-60.
- Axegård, P., Dahlman, O., Haglind, I., Jacobson, B., Mörck, R. & Strömberg, L. 1993. Pulp bleaching and the environment - the situation 1993. - *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 4, 365-378.
- Bohman, I. 1988. Funktion och stabilitet i sötvattenmodellekosystem. - *Vatten* 44, 33-43.
- Bokn, T., Bakke, T., Kirkerud, L. 1981. Gruntvannssamfund i betongbassenger - et redskap til studier av oljeforurensing. Oljeföroreningar i kystnära områden. Göteborg, 30 Nov-31 Dec., 1981.
- Cairns, J., McCormick, V.P. & Belanger, E.B. 1992. Ecotoxicological testing: Small is reliable. - *J. Environm. Toxicol. Oncol.* 11(5), 247-263.

- Crossland, N.O. & LaPoint, T.W. 1992. The design of mesocosm experiments. - *Environm. Toxicol. Chem.* 11, 1-4.
- Eloranta, P. 1970. Pollution and aquatic flora of waters by sulphite cellulose factory at Mänttä, Finnish Lake Distric. - *Annales Botanici Fennici* 7, 63-141.
- Hynes, H.B.N. 1974. The biology of polluted waters, - Liverpool University Press., ISBN 085323 2008. 202 pp.
- Jimenez, B.J., Oikari, A., Adams, S.M., Hinton, D.E. & McCarthy, J.F. 1990. Hepatic enzymes as biomarkers: Interpreting the effects of environmental, physiological and toxicological variables. In: McCarthy, J.F & Shugart, L.R. (ed). *Biomarkers of environmental contamination*. Lewis Publ 1990, New York, London.
- Kitchen, W.M. 1979. Development of a salt marsh microecosystem. *Int. J. Environm. Stud.* 13, 109-118.
- De Kock, W.C. & Kuiper, J. 1981. Possibilities for marine pollution research at the ecosystem level. - *Chemosphere* 10(6), 575-603.
- Kurimo, U. 1970. Effect of pollution on aquatic macroflora of the Varkaus area, Finnish Lake District. - *Annales Fennici Botanici* 7, 213-254.
- Landner, L. 1988. Hazardous chemicals in the environment. Some new approaches to advanced assessment. - *Ambio* 17(6), 360-366.
- Landner, L., Blanck, H., heyman, U., Lundgren, A., Notini, M., Rosmarin, A. & Sundelin, B. 1989. Community testing and mesocosm experiments: Ecotoxicological tools with high ecological realism. In: *Chemicals in the aquatic environment. Advanced hazard assessment*. Landner, L. (ed), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, 216-254.
- Larsson, Å., Haux, C., Sjöbäck, M-L., 1985. Fish physiology and metal pollution: Results and experiences from laboratory and field studies. - *Ecotox. Environ. Safety* 9: 250-281.
- Lehtinen, K-J., Axelsson, B., Kringstad, K., Strömberg, L. 1991. Characterization of pulp mill effluents by the model ecosystem technique. - *SSVL investigations in the period 1982-1990*. - *Nordic Pulp & paper Res. J.* 2, 81-88.
- Lehtinen, K-J., Tana, J., Karlsson, P., Härdig, J., Mattsson, K., Engström, C., Hemming, J., Hemming, S., Lindström-Seppä, P. & Fugleberg, A-L. 1992ab. Effects in mesocosms exposed to effluents from bleached hardwood kraft pulp mill. - *Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja sarja A*, 105. Helsinki 1992.
- Lehtinen, K-J., Tana, J., Mattsson, K., Härdig, J., Karlsson, P., Grotell, C., Hemming, S., Engström, C. & Hemming, J. 1993. Ecological impact of pulp mill effluents. - *Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja, Sarja A*, 133, Helsinki 1993.
- Lehtinen, K-J., Karlsson, P., Hemming, S., Grotell, C., Mattsson, K. & Tana, J. 1993. Ekologiska mekanismer och det akvatiska ekosystemets assimilativa kapacitet under förorenade betingelser. (Käsikirjoitus).

- Lindstöm-Seppä, P. 1990. Biotransformation in fish: Monitoring inland water pollution caused by pulp and paper mill effluents. PhD thesis. Publ. Univ. Kuopio 8/1990.
- Lundgren, A. 1985. Model ecosystems as a tool in freshwater and marine research. - Arch. Hydrobiol. Suppl. 70(2), 157-196.
- Lövblad, R. 1993. The driving forces behind TCF kraft pulp. - Paper Technology, Jan/Feb 1993, 15-16.
- Macek, K.J. 1982. Aquatic toxicology: Anarchy or democracy ? (In) Pearson, J.G., Foster, R.B.C. & Bishop, W.E. (Eds.) Aquatic toxicology and hazard assessment: Fifth Conference ASTM STP 766, 3-8. Amer. Soc. for Testing and Materials.
- Notini, M., Nagel, B., Hagström, Å. & Grahn, O. 1977. An outdoor model simulating a Baltic Sea littoral ecosystem. - Oikos 28, 2-9.
- Odum, E.P. 1985. Trends expected in stressed ecosystems. - Bioscience 35, 419-422.
- OECD 1981. Guidelines for testing of chemicals, Paris, 474 pp.
- Oikari, A. & Nakari, T. 1982. Kraft pulp mill effluent components cause liver dysfunction in trout. - Bull. Environm. Contam. Toxicol. 28: 266-270.
- Oikari, A. & Kunnamo-Ojala, T. 1987. Tracing of xenobiotic contamination in water with the aid of fish bile metabolites: A field study with caged rainbow trout (*Salmo gairdneri*). - Aquat. Toxicol. 9: 327-341.
- Oviatt, A.O. 1993. Biological considerations in marine enclosure experiments: Challenges and revelations. - Marine mesocosms - design and applications, Perth, Western Australia, 5-6 May 1993, a CSIRO report.
- Rosmarin, A., Notini, M., Söderström, M., Jensen, S., Landner, L. 1990. Fate and effects of pulp mill chlorophenolic 4,5,6-trichloroguaiacol in a model brackish water ecosystem. - Sci. Total Env. 92, 69-89.
- Södergren, A., Bengtsson, B-E., Jonsson, P., Lagergren, S., Larsson, Å., Olsson, M. & Renberg, L. 1988. Summary of results from the Swedish project "environment-cellulose". - Wat. Sci. Technol. 20, 49-60.
- Tana, J. 1988. Sublethal effects of chlorinated phenols and resin acids on rainbow trout (*Salmo gairdneri*). - Wat. Sci. Tech. 20(2): 77-85.
- Tana, J. 1991. Kemikaalien ympäristövaikutusten arviointi malliekosysteemien avulla. - Ympäristöministeriön ympäristönsuojeluosaston selvitys 102., 1991.
- Tana, J., Rosemarin, A., Lehtinen, K-j., Härdig, J., Grahn, O. & Landner, L. 1994. Assessing impacts on Baltic coastal ecosystems with mesocosms and fish biomarker tests: A comparison of new and old wood pulp bleaching technologies. - Sci. Total Env. 145: 213-234.
- Verta, M., Langi, A., Ahtiainen, J., Nakari, T., Puustinen, J., Talka, E., Silvonen, J. & Sannholm, G. 1994. Happikemikaalien käyttöön perustuvan massanvalkaisun ympäristövaikutuk-

sia: Kemiallinen ja biologinen karakterisointi. Vesi- ja ympäristöhallitus, käsikirjoitus.

Wiederholm, T., Ekström, C., Fritzon, A. & Johansson, C. 1983. Biologiska förhållanden i rinnande vatten med föroreningspåverkan - en jämförande studie. - SNV PM 1574.

LIITE 1. KALAFYSIOLOGISTEN SUUREIDEN ARVOT $\bar{x} \pm S.D.$

	Pituus cm	Paino(kok) g	Paino(som) g	Kunt.ker.	LSI %	Maksan glyk %
Kont/2	21.7 \pm 1.2	120.8 \pm 21.5	105.9 \pm 18.3	1.17 \pm 0.08	1.02 \pm 0.07	
Kont/8	21.8 \pm 1.6	128.6 \pm 25.6	110.7 \pm 21.4	1.23 \pm 0.19	1.55 \pm 0.18	12.2 \pm 2.05
EIL/2	21.7 \pm 0.9	117.4 \pm 12.9	102.3 \pm 12.1	1.15 \pm 0.08	1.03 \pm 0.12	
EIL/8	22.9 \pm 1.6	142.8 \pm 27.7	124.9 \pm 23.8	1.18 \pm 0.11	1.26 \pm 0.12	11.6 \pm 2.53
EIH/2	21.6 \pm 1.4	122.7 \pm 21.1	105.2 \pm 17.6	1.21 \pm 0.11	1.31 \pm 0.21	
EIH/8	22.6 \pm 1.5	139.5 \pm 26.0	123.0 \pm 23.4	1.19 \pm 0.08	1.36 \pm 0.16	10.4 \pm 2.17
EUL/2	21.9 \pm 1.6	128.4 \pm 24.4	114.0 \pm 23.2	1.21 \pm 0.08	0.93 \pm 0.13	
EUL/8	23.1 \pm 1.3	140.6 \pm 26.5	123.6 \pm 22.8	1.12 \pm 0.09	1.46 \pm 0.22	11.0 \pm 2.48
EUH/2	21.4 \pm 1.4	114.1 \pm 19.6	102.2 \pm 17.3	1.15 \pm 0.09	0.91 \pm 0.07	
EUH/8	22.8 \pm 1.2	136.7 \pm 22.3	119.9 \pm 18.6	1.14 \pm 0.09	1.33 \pm 0.19	12.0 \pm 2.30
TIL/2	21.3 \pm 1.1	119.0 \pm 19.2	104.1 \pm 18.7	1.22 \pm 0.09	0.93 \pm 0.08	
TIL/8	22.8 \pm 1.7	143.4 \pm 33.6	124.2 \pm 30.4	1.19 \pm 0.11	1.31 \pm 0.10	11.0 \pm 2.79
TIH/2	22.1 \pm 1.3	127.5 \pm 24.5	113.4 \pm 22.1	1.17 \pm 0.07	1.09 \pm 0.18	
TIH/8	22.5 \pm 1.5	131.7 \pm 25.5	113.1 \pm 21.6	1.15 \pm 0.14	1.29 \pm 0.23	10.3 \pm 2.12
TUL/2	21.3 \pm 1.5	116.2 \pm 27.2	100.7 \pm 25.3	1.18 \pm 0.06	1.02 \pm 0.17	
TUL/8	23.0 \pm 1.9	142.4 \pm 33.9	123.5 \pm 28.6	1.15 \pm 0.11	1.22 \pm 0.15	10.2 \pm 2.72
TUH/2	21.9 \pm 1.9	135.3 \pm 11.8	118.2 \pm 11.2	1.18 \pm 0.05	1.07 \pm 0.09	
TUH/8	22.7 \pm 1.5	144.2 \pm 26.1	124.8 \pm 22.1	1.22 \pm 0.18	1.34 \pm 0.43	11.3 \pm 1.88
	EROD	UDP	ASAT	ALAT		
Kont/8	25.0 \pm 6.3	216.1 \pm 39.9	5.83 \pm 1.28	0.25 \pm 0.07		
EIL/8	27.9 \pm 11.3	201.8 \pm 43.7	5.76 \pm 2.02	0.25 \pm 0.08		
EIH/8	24.7 \pm 10.8	198.9 \pm 60.4	7.03 \pm 1.50	0.28 \pm 0.07		
EUL/8	27.2 \pm 9.4	196.3 \pm 42.3	6.77 \pm 1.76	0.32 \pm 0.19		
EUH/8	22.4 \pm 8.3	190.8 \pm 48.3	6.59 \pm 1.75	0.29 \pm 0.09		
TIL/8	25.7 \pm 9.1	186.1 \pm 44.7	6.36 \pm 1.42	0.24 \pm 0.07		
TIH/8	14.3 \pm 8.2	193.7 \pm 44.7	7.17 \pm 2.09	0.30 \pm 0.18		
TUL/8	17.6 \pm 7.4	192.6 \pm 60.1	5.98 \pm 1.50	0.28 \pm 0.09		
TUH/8	21.7 \pm 5.5	211.4 \pm 22.9	6.34 \pm 1.67	0.24 \pm 0.07		

Pituus (cm), Paino, kokonais- ja somaattinen (g),
Kuntokerroin,

Maksan somaattinen indeksi LSI, (%),

Maksan glykogeeni (%),

EROD (pmol/mg prot x min)

UDP (pmol/mg prot x min)

ASAT, ALAT (mmol)

	HCT	HB	MCHC	MCH	MCV
Kont/2	34.8±2.8	1.25±0.09	3.60±0.19	0.91±0.05	25.5±2.2
Kont/8	36.5±3.7	1.15±0.12	3.15±0.32	0.91±0.08	29.0±3.4
EIL/2	34.6±3.5	1.18±0.33	3.44±0.33	0.87±0.04	25.5±2.3
EIL/8	40.5±5.6	1.23±0.13	3.05±0.28	0.90±0.06	29.8±3.5
EIH/2	35.8±4.0	1.25±0.18	3.48±0.27	0.93±0.15	26.7±3.7
EIH/8	40.6±3.3	1.21±0.12	2.99±0.23	0.92±0.06	30.8±2.3
EUL/2	36.8±2.8	1.32±0.08	3.60±0.19	0.86±0.05	24.0±2.0
EUL/8	40.2±3.5	1.16±0.08	2.88±0.22	0.88±0.08	30.7±3.7
EUH/2	34.6±5.0	1.19±0.15	3.47±0.29	0.85±0.06	24.6±1.8
EUH/8	40.6±4.6	1.23±0.10	3.05±0.23	0.94±0.10	30.9±3.7
TIL/2	37.8±2.5	1.36±0.10	3.64±0.14	0.92±0.05	25.4±1.8
TIL/8	41.0±4.2	1.22±0.13	2.99±0.27	0.93±0.08	31.1±2.1
TIH/2	34.2±4.0	1.19±0.13	3.50±0.24	0.96±0.09	27.6±2.7
TIH/8	39.3±4.1	1.29±0.20	3.10±0.39	0.92±0.08	29.9±3.8
TUL/2	32.8±4.2	1.21±0.14	3.69±0.35	0.92±0.05	25.1±2.5
TUL/8	38.2±3.9	1.23±0.14	3.23±0.21	0.94±0.05	28.4±2.4
TUH/2	33.3±5.0	1.18±0.13	3.58±0.44	0.94±0.13	26.4±4.4
TUH/8	39.5±3.2	1.16±0.07	2.94±0.28	0.92±0.06	31.4±3.2
	LCT	WBC	LYMF	GRAN	TROMB
Kont/8	0.59±0.28	3.61±1.05	1.55±0.67	0.61±0.36	1.43±0.50
EIL/8	0.58±0.30	3.61±1.38	1.84±0.76	0.64±0.43	1.15±0.68
EIH/8	0.63±0.25	3.86±1.21	1.56±0.65	0.65±0.36	1.66±0.69
EUL/8	0.54±0.23	3.25±1.19	1.53±0.89	0.63±0.34	1.11±0.52
EUH/8	0.55±0.20	3.11±1.15	1.61±0.75	0.54±0.32	0.96±0.74
TIL/8	0.46±0.24	3.23±1.20	1.51±0.75	0.56±0.35	1.18±0.68
TIH/8	0.71±0.22	3.09±1.24	1.36±0.88	0.54±0.33	1.18±0.55
TUL/8	0.61±0.20	2.75±0.70	1.17±0.63	0.53±0.36	1.04±0.50
TUH/8	0.39±0.24	3.13±1.08	1.56±0.64	0.42±0.21	1.15±0.55

HCT, hematokriitti (%)

HB, hemoglobiini (mM)

MCHC, mean cellular hemoglobin concentration (mM)

MCH, mean cell hemoglobin

MCV, mean cell volume

LCT, leukokriitti (%)

WBC, valkosolujen määrä x 10¹⁰/l

LYMFOSYYTIT

GRANULOSYYTIT

TROMBOSYYTIT

	RBC	ImmRBC
Kont/2	1.37±0.12	
Kont/8	1.26±0.11	0.79±0.70
EIL/2	1.36±0.08	
EIL/8	1.36±0.12	0.70±0.50
EIH/2	1.36±0.25	
EIH/8	1.32±0.10	1.57±1.11
EUL/2	1.54±0.09	
EUL/8	1.32±0.12	1.08±1.03
EUH/2	1.40±0.07	
EUH/8	1.32±0.15	0.71±0.67
TIL/2	1.47±0.09	
TIL/8	1.32±0.10	0.82±0.72
TIH/2	1.25±0.17	
TIH/8	1.35±0.15	0.87±1.26
TUL/2	1.31±0.17	
TUL/8	1.35±0.11	1.21±1.24
TUH/2	1.28±0.23	
TUH/8	1.26±0.08	1.22±0.99

RBC, punasolujen määrä x 10¹⁰/l

ImmRBC, punasolujen esiasteet x 10¹⁰/l

LIITE 2. VAIKUTUSINDEKSIEN LASKENNASSA KÄYTETYT PROSENTUAALISET EROT KONTROLLIIN SEKÄ NIIDEN PERUSTEELLA ANNETUT SUUREKOHTAISET PISTEET

Prosenttia kontrollista/piste; kontrolli = 100

KALAFYSIOLOGIA

	E C F			
	EIL	EH	EUL	EUH
Pituus	105/0	103/0	105/0	104/0
Paino(tot)	111/1	108/0	109/0	104/0
Paino(som)	112/1	111/1	111/1	108/0
LSI	81/1	87/1	94/0	84/1
Kunt.ker.	95/0	96/0	91/0	92/0
Kasvu/vrk	151/5	140/3	144/4	131/3
Hct	110/1	111/1	110/1	111/1
RBC	107/0	104/0	104/0	104/0
ImmRBC	88/1	198/5	136/3	89/1
HB	106/0	105/0	100/0	107/0
MCHC	96/0	94/0	91/0	96/0
MCH	99/0	100/0	96/0	103/0
MCV	102/0	106/0	105/0	106/0
Lct	98/0	106/0	91/0	93/0
WBC	100/0	106/0	90/1	86/1
Lymfosyytit	118/1	100/0	98/0	103/0
Granulosyytit	104/0	106/0	103/0	88/1
Trombosyytit	80/1	116/1	79/2	67/3
Glykogeeni	96/0	85/1	90/0	98/0
ASAT	98/0	120/2	116/1	113/1
ALAT	100/0	112/1	128/2	116/1
EROD	111/1	98/0	108/0	89/1
UDP	93/0	92/0	90/0	88/1
Pisteet	13	16	15	15

	T C F			
	TIL	TIH	TUL	TUH
Pituus	104/0	103/0	105/0	104/0
Paino(tot)	111/1	102/0	110/1	112/1
Paino(som)	112/1	102/0	111/1	112/1
LSI	84/1	83/1	78/2	86/1
Kuntokerroin	96/0	93/0	93/0	99/0
Kasvu/vrk	155/5	111/1	151/5	157/5
Hct	112/1	107/0	104/0	108/0
RBC	104/0	107/0	107/0	100/0
ImmRBC	103/0	110/1	153/5	154/5
HB	106/0	112/1	107/0	100/0
MCHC	94/0	98/0	102/0	93/0
MCH	101/0	100/0	103/0	100/0
MCV	107/0	103/0	97/0	108/0
Lct	77/2	120/2	103/0	66/3
WBC	89/1	85/1	76/2	86/1
Lymfosyytit	97/0	87/1	75/2	100/0
Granulosyytit	91/0	88/1	86/1	68/3
Trombosyytit	82/1	82/1	127/2	80/1
Glykogeeni	90/0	84/1	84/1	92/0
ASAT	109/0	122/2	101/0	108/0
ALAT	96/0	120/2	112/1	96/0
EROD	100/0	57/4	70/2	86/1
UDP	86/1	89/1	89/1	97/0
Pisteet	14	20	26	22

PLANKTON

YS	Kasviplankton, lajilukumäärä
YD	Kasviplankton, diversiteetti
YA	Kasviplankton, lukumäärä
YB	Kasviplankton, biomassa
ZS	Eläinplankton, lajilukumäärä
ZA	Eläinplankton, lukumäärä
ZD	Eläinplankton, diversiteetti

VESIKASVIT

BT	Vesikasvien kokonaisbiomassa altistuksen jälkeen
BF	Ison näkinparran biomassa altistuksen jälkeen
BJ	Vihvilän biomassa altistuksen jälkeen
BL	Nuottaruohon biomassa altistuksen jälkeen
BM	Tähkä-ärviän biomassa altistuksen jälkeen
BN	Ulpukan biomassa altistuksen jälkeen
BP	Ahvenvidan biomassa altistuksen jälkeen
BE	Altaiden seinämien päällyskasvuston biomassa altistuksen päättyessä
LF	Ison näkinparran pituuskasvu
LM	Tähkä-ärviän pituuskasvu
P/BL	Nuottaruohon lehtien kasvu P/Bmax

ELÄIMISTÖ

FE	Pohjaeläimet, päiväkörennot lukumäärä/m ²
FC	Pohjaeläimet, surviaissääsken toukat lukumäärä/m ²
FO	Pohjaeläimet, Copepoda lukumäärä/m ²
FA	Pohjaeläimet, kokonaislukumäärä/m ²
PA	Levynoudin, eläinten kokonaislukumäärä/m ² (n=6 levyä)
PT	Levynoudin, taxonomisten ryhmien määrä (n=6 levyä)
PC	Levynoudin, surviaissääsken toukat (n=6 levyä)
PS	Levynoudin, vesisiirat (n=6 levyä)
PE	Levynoudin, päiväkörennon toukat (n=6 levyä)
PG	Levynoudin, harvasukamadot (n=6 levyä)
PO	Levynoudin, hankajalkaiset, vesikirput (n=6 levyä)
MC	Simpukat, kuntokerroin
ML	Simpukat, pituuskasvu
MV	Simpukat, painon lisäys (kasvu)
EC	Mutu, kuntokerroin
EA	Mutu, lukumäärä altistuksen jälkeen
EL	Mutu, pituus altistuksen jälkeen
EV	Mutu, paino altistuksen jälkeen

PROSENTTIA KONTROLLISTA

Par.	TIL	TIH	TUL	TUH	EIL	EIH	EUL	EUH
YS	138	81	71	86	119	134	110	105
YD	709	560	211	93	64	102	82	658
YA	6	3	32	65	121	136	97	4
YB	72	55	96	88	117	212	105	64
ZS	136	100	118	136	91	154	118	118
ZA	80	73	130	80	61	112	100	80
ZD	113	100	112	110	98	121	85	98
BT	104	95	87	104	119	104	88	88
BF	103	89	86	107	113	104	94	88
BJ	88	99	95	84	92	103	89	102
BL	129	120	118	119	108	116	81	96
BM	93	88	71	87	146	92	50	69
BN	95	105	61	111	109	108	78	137
BP	150	139	168	165	181	145	66	104
BE	50	59	128	82	114	72	150	88
LF	104	102	99	100	101	102	99	101
LM	91	94	97	115	103	98	90	102
P/BL	64	112	103	74	77	91	89	161
FE	72	80	131	39	182	40	54	74
FC	155	135	108	166	99	104	124	106
FO	77	377	160	146	98	14	293	126
FA	121	112	117	114	132	78	96	94
PA	138	112	134	59	72	64	98	70
PT	102	106	111	94	96	85	89	89
PC	45	76	81	48	103	98	147	92
PS	177	341	361	75	54	259	68	139
PE	147	39	28	31	32	20	74	28
PG	392	346	605	171	185	23	120	160
PO	29	98	107	66	50	54	93	44
MC	102	98	100	98	101	105	100	105
ML	98	99	100	99	99	99	99	101
MV	96	95	98	97	98	100	98	103
EC	96	111	95	97	105	96	85	83
EA	138	38	48	86	48	114	143	90
EL	99	106	104	108	111	102	103	97
EV	94	136	106	123	144	102	92	77

VAIKUTUSINDEKSI

Par	TIL	TIH	TUL	TUH	EIL	EIH	EUL	EUH
YS	3	1	2	1	1	3	1	0
YD	5	5	5	0	3	0	1	5
YA	5	5	5	3	2	3	0	5
YB	2	4	0	1	1	5	0	3
ZS	3	0	1	3	0	5	1	1
ZA	2	2	3	2	3	1	0	2
ZD	1	0	1	1	0	2	1	0
BT	0	0	1	0	1	0	1	1
BF	0	1	1	0	1	0	0	1
BJ	1	0	0	1	0	0	1	0
BL	2	2	1	1	0	1	1	0
BM	0	1	2	1	4	0	5	3
BN	0	0	3	1	0	0	2	3
BP	5	3	5	5	5	4	3	0
BE	5	4	2	1	1	2	5	1
LF	0	0	0	0	0	0	0	0
LM	0	0	0	1	0	0	1	0
P/BL	3	1	0	2	2	0	1	5
FE	2	2	3	5	5	5	4	2
FC	5	3	0	5	0	0	2	0
FO	2	5	5	4	0	5	5	2
FA	2	1	1	1	3	2	0	0
PA	3	1	3	4	2	3	0	3
PT	0	0	1	0	0	1	1	1
PC	5	2	1	5	0	0	4	0
PS	5	5	5	2	4	5	3	3
PE	4	5	5	5	5	5	2	5
PG	5	5	5	5	5	5	2	5
PO	5	0	0	3	5	4	0	5
MC	0	0	0	0	0	0	0	0
ML	0	0	0	0	0	0	0	0
MV	0	0	0	0	0	0	0	0
EC	0	1	0	0	0	0	1	1
EA	3	5	5	1	5	1	4	1
EL	0	0	0	0	1	0	0	0
EV	0	3	0	2	4	0	0	2
IMP. IND.	2,17	1,86	1,83	1,83	1,75	1,72	1,44	1,67

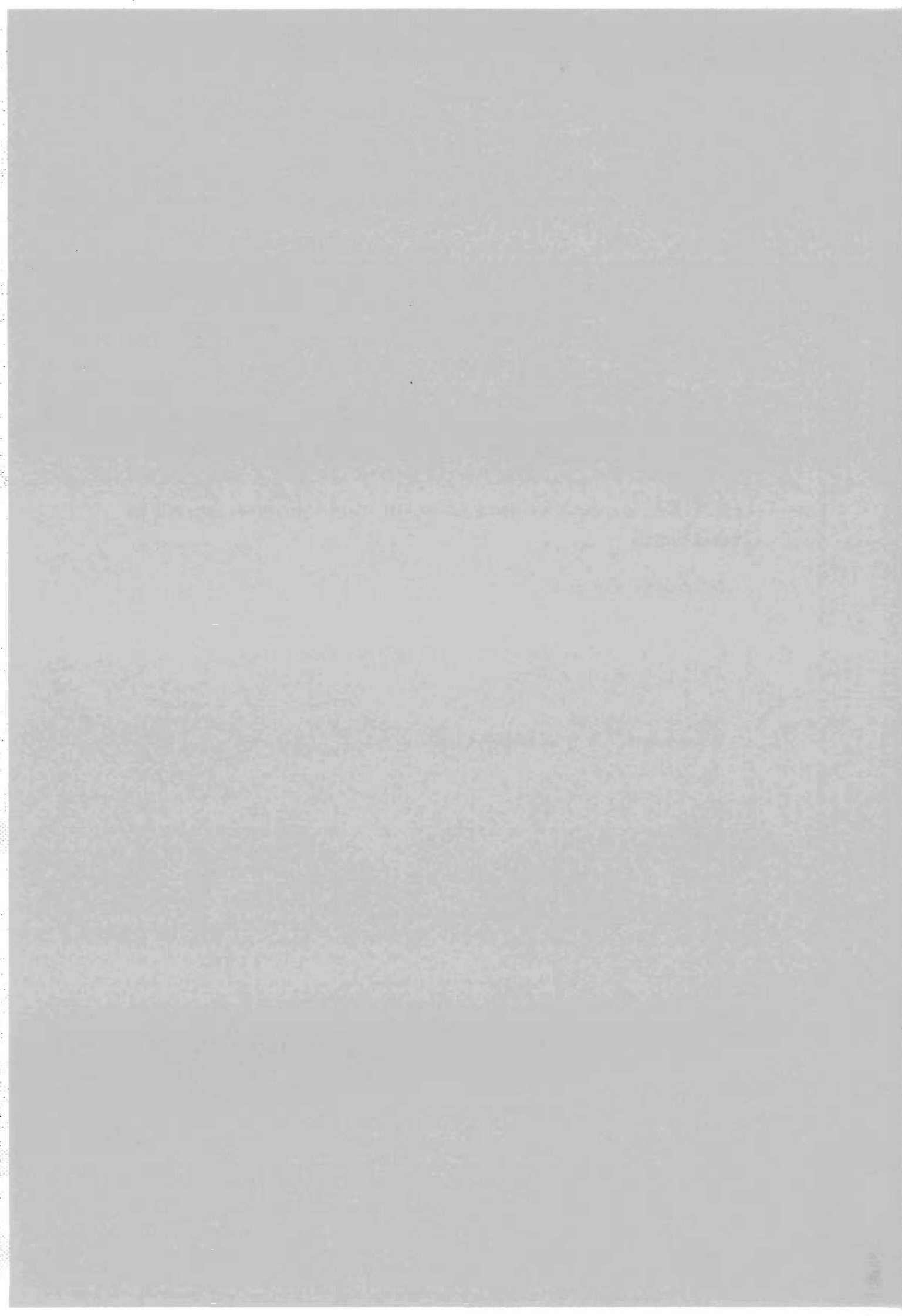
HAPPIKEMIKAALIEN KÄYTTÖÖN PERUSTUVAN MASSANVALKAISUN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSIA

OSA IV Kompleksinmuodostajat malliekosysteemissä ja vesistöissä

Jukka Puustinen¹⁾ ja Jussi Uotila²⁾

¹⁾Vesi- ja ympäristöhallitus, Vesien- ja ympäristöntutkimuslaitos
PL 250, SF-00101 Helsinki

²⁾ Oy JuVeGroup Ltd.
Masuunikuja 4 A 7, SF-01450 Vantaa



Julkaisija
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä
Elokuu 1994

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)
Jukka Puustinen ja Jussi Uotila

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Happikemikaalien käyttöön perustuvan massanvalkaisun ympäristövaikutuksia
Osa IV Kompleksinmuodostajat malliekosysteemeissä ja vesistöissä

Julkaisun laji
Tutkimusraportti

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

Osa I Yhteenvetoraportti

Osa IV Kompleksinmuodostajat

Osa II Kemiallinen ja biologinen karakterisointi

Osa V Kirjallisuusselvitys

Osa III Malliekosysteemitutkimus

Tiivistelmä

Paperi- ja selluteollisuudessa oli Suomessa vuoteen 1993 mennessä käytetty kompleksinmuodostajia (EDTA ja DTPA) pääasiassa vain mekaanisen massan valkaisussa. Kemiallisen massan happikemikaalivalkaisujen (otsoni ja peroksidi) myötä aineiden käyttömäärät ovat lisääntymässä. Kuormitus EDTA:n ja DTPA:n osalta purkuvesistöihin kasvaa. Projektin osatavoitteena oli hankkia tietoa EDTA:n ja DTPA:n pitoisuuksista ja käyttäytymisestä tehtaiden alapuolisissa vesistöissä ennen TCF-valkaisujen käynnistymistä. Lisäksi selvitettiin kompleksinmuodostajien käyttäytymistä malliekosysteemikokeissa.

Tulosten perusteella voidaan kompleksinmuodostajien esiintymisestä sellutehtaiden purkualueilla ja malliekosysteemeissä tehdä toistaiseksi vain suuntaa-antavia johtopäätöksiä. Voidaan kuitenkin todeta, että
1) kompleksinmuodostajia löytyy purkuvesistöistä merialueilla vain sedimentin kiintoaineeseen sitoutuneena,
2) pitoisuudet ovat suurimmat niissä pisteissä, joissa pohjasedimentti sisältää selvästi lietettä (ei pelkkää hiekkaa) ja jotka sijaitsevat sedimentaatioalueella 3) löydökset tehtaiden merialueilta viittaavat myös muihin kuin tehdaspäästöihin
4) malliekosysteemialtaista kompleksinmuodostajista löytyi vain sedimentin (hiekkapohja) kiintoaineesta.

Verrokina olleelta järviolueelta, johon mekaanisen massan tuotannosta peräisin olevia kompleksinmuodostajia on joutunut yli kahden vuosikymmenen ajan, löytyi EDTA:ta laajalta alueelta sekä vedestä, sedimentistä että sedimentin huokosvedestä.

Kompleksinmuodostajat näyttävät varsinkin merialueilla sitoutuvan osin kiintoaineeseen ja sedimentoituvan. Järviolueilla, lähinnä jätevesien hitaammasta laimenemisesta johtuen on ja kompleksinmuodostajien tarkempi käyttäytyminen vaikeammin määriteltävissä. EDTA:n ja DTPA:n kulkeutuminen ja muuntuminen vesistöissä samoin kuin niihin liittyvä analytiikkakin vaativat joka tapauksessa vielä lisää selvittämistä.

Asiasanat (avainsanat)

Massateollisuus, valkaisu, kompleksinmuodostajat, malliekosysteemi, vesistöt

Muut tiedot

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja
- sarja A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Kokonaissivumäärä

S. 155-168

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Painatuskeskus Oy
PL 156, 00101 Helsinki

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus
PL 250, 00101 Helsinki

Utgivare

Vatten- och miljöstyrelsen

Utgivningsdatum

Augusti 1994

Författare (uppgifter om organet: namn, ordförande, sekreterare)

Jukka Puustinen och Jussi Uotila

Publikation (även den finska titeln)

Miljökonsekvenser vid blekning av massa med syrekemikalier

Del IV Komplexbildare i recipienten

Typ av publikation

Forskningsrapport

Uppdragsgivare

Datum för tillsättandet av organet

Publikationens delar

Del I Sammandragsrapport

Del II Kemisk och biologisk karakterisering

Del III Försök i modellekosystem

Del IV Komplexbildare i recipienten

Del V Litteraturöversikt

Referat

Komplexbildare-sammandrag

Fram till år 1993 använde massa- och pappersindustrin i Finland komplexbildare huvudsakligen vid blekning av mekanisk massa. Blekning av kemisk massa med syrekemikalier (ozon och peroxid) medför en ökning av användningsmängderna av komplexbildare. Belastningen av EDTA och DTPA ökar i recipienten. Ett av projektets delmål var att få information om EDTA- och DTPA-halter och komplexbildarnas uppträdande i vattendragen nedströms fabrikerna före TCF-blekningens ibruktagande. Komplexbildarnas uppträdande i modellekosystem undersöktes även.

På basen av resultaten kan tillsvidare endast riktgivande slutsatser dras beträffande komplexbildarnas förekomst i massafabrikernas utsläppsområden och i modellekosystem. Man kan dock konstatera, att 1) komplexbildare återfinns i recipienten endast bundet till det sedimenterade materialet 2) halterna är högst i de punkter, där bottensedimentet tydligt innehåller slam (inte enbart sand) och som befinner sig i sedimantationsområden 3) fynden från havsområdena utanför fabrikerna ger en antydning om även andra än fabriksutsläpp 4) i modellekosystembassängerna fann man komplexbildare endast i sedimentets (sandbotten) fasta substans.

I det insjöområde (referensområde), som i över tjugo år har tagit emot komplexbildare från blekning av mekanisk massa, fann man EDTA inom ett utbrett område i vattenfasen, sedimentet och sedimentets filtrat.

I havsområden förefaller komplexbildarna binda sig till den fasta substansen och sedimentera. I insjöområden, främst pga långsammare utspädning av avloppsvattnet, är komplexbildarnas uppträdande svårare att fastställa. Transporten och modifieringen av EDTA och DTPA i recipienten liksom den analytik, som ansluter sig till komplexbildare, kräver oberoende ännu ytterligare utredning.

Sakord (nyckelord)

Massaindustri, blekning, komplexbildare, mesokosmos, vattendrag

Övriga uppgifter

Seriens namn och nummer

Vatten- och miljöförvaltningens publikationer
- serie A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Sidantal

S. 155-168

Språk

Finska

Pris

Sekretessgrad

Offentlig

Distribution

Tryckericentralen Ab
PB 516, 00101 Helsingfors, Finland

Förlag

Vatten- och miljöstyrelsen
PB 250, 00101 Helsingfors, Finland

Published by
National board of Waters and the Environment

Date of publication
August 1994

Author(s)
Jukka Puustinen and Jussi Uotila

Title of publication
Environmental effects of ECF- and TCF-bleached pulp mill effluents
Part IV Occurrence of complexing agents in model ecosystem and in recipients

Type of publication
Research report

Commissioned by

Parts of publication

Part I Summary report

Part II Chemical and biological characterization

Part III Model ecosystem studies

Part IV Complexing agents

Part V Literature review

Abstract

Until 1993 the complexing agents (EDTA and DTPA) have been used in the Finnish pulp and paper industry mainly in mechanical bleaching, but now they will also be used in chemical bleaching (with ozone and peroxide, i.e. TCF-production). This will increase the load of EDTA and DTPA to the recipients. The objectives of this project was to determine the concentrations in the recipients before the onset of TCF-production in order to establish a baseline for future research. Moreover, the fate of the complexing agents in a pilot ecosystem was studied.

Complexing agents could be found in the marine recipients of the pulp mills and in the pilot ecosystem. To date, the data material is limited and the conclusions are preliminary. However, one can say the following: 1) in the marine recipient complexing agents were found only in the solid fraction of the sediments, 2) concentrations were highest in the sediments with high organic matter content, 3) data from the marine recipients indicated other sources than pulp mills discharging complexing agents, 4) in the pilot ecosystem complexing agents were found only in the solid fraction of the sediment (sandy bottom).

In one of the reference lake recipients, where complexing agents had been discharged for more than two decades, EDTA was found in the water column, in the sediment solid fraction and in the sediment interstitial water.

Complexing agents, especially in the marine recipients, seem to attach to suspended solids and sedimentate on the bottom. In the lake recipient(s) the water dilution coefficient is lower and the behavior of complexing agents is more difficult to predict. These preliminary findings of EDTA and DTPA in the recipients call for further studies and the readjustment of the analytical methods for environmental samples.

Keywords

Pulp industry, bleaching, complexing agents, mesocosms, surface waters

Other information

Series (key title and no.)

Publications of the Water and Environment
Administration - series A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Pages

P. 155-168

Language

Finnish

Price

Confidentiality

Public

Distributed by

Painatuskeskus Oy
P.O. Box 516, FIN-00101 Helsinki, Finland

Publisher

National Board of Waters and the Environment
P.O. Box 250, FIN-00101 Helsinki, Finland

OSA IV
SISÄLLYS

	Sivu
1 JOHDANTO	163
2 MENETELMÄT	163
3 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	164
3.1 Malliekosysteemi	164
3.2 Vesistönäytteet	165
KIRJALLISUUS	168

1 JOHDANTO

Kemiallisen massan valkaisuissa oli Suomessa vuoteen 1993 mennessä käytetty vähän kompleksinmuodostajia (EDTA ja DTPA). Aineiden määrä kasvaa kuitenkin happikemikaalivalkaisujen (otsoni ja peroksidi) lisääntymisen myötä. Toistaiseksi tehtaiden purkuvesistöjen voidaan olettaa olevan suhteellisen vapaita tehdasperäisistä kompleksinmuodostajista. Kompleksinmuodostajia on toisaalta joutunut vesistöihin lähinnä pesuainejääminä kunnallisten jätevesien mukana. (Kompleksinmuodostajatutkimuksista yleensä on tarkemmin tämän projektin kirjallisuusselvityksessä).

Kompleksimuodostajia koskevan osaselvityksen tavoitteena oli hankkia tietoa EDTA:n ja DTPA:n pitoisuuksista ja käyttäytymisestä tehtaiden jätevesiverkostossa sekä esiintymisestä vesistöissä ennen TCF-valkaisujen käynnistymistä. Lisäksi selvitettiin kompleksinmuodostajien käyttäytymistä malliekosysteemikokeissa. Sellutehtaiden ulkopuolelta otettavat vesistönäytteet (vesi- ja sedimentinäytteet) edustavat siten ko. vesistöjen referenssitilaa ('nollatasoa'), johon tuloksia verrataan, kun kompleksinmuodostajiin liittyviä tekijöitä (mm. hajoaminen, kertyminen sedimenttiin) tutkitaan aineiden pitemmän käytön jälkeen jatkossa.

Lohjanjärveen on päästetty paperitehtaan mekaanisen massan tuotannosta peräisin olevia kompleksinmuodostajia (EDTA). Tehtaan oman ilmoituksen mukaan kompleksinmuodostajia on käytetty 1960-luvulta alkaen. Niitä on alustavien tutkimusten perusteella löytynyt tehtaan varsinaisen purkualueen lisäksi laajalta alueelta järveä, etupäässä pohjan läheisistä kerroksista. Järveä tutkitaan tarkemmin tämän selvityksen yhteydessä. Näin pyritään saamaan lisätietoa kompleksinmuodostajien käyttäytymisestä (ja mahdollisista taseista) sellaisessa resipientissä, joka on ollut ko. aineiden vaikutuksen alaisena jo kauan.

Tässä osaraportissa käsitellään tulokset malliekosysteemi- ja vesistötutkimusten osalta. Jätevesinäytteet on tarkasteltu osaraportissa II; Kemiallinen- ja biologinen karakterisointi.

2 MENETELMÄT

Vesistönäytteitä kompleksinmuodostajien määrittystä varten (vedet ja sedimentit) kerättiin seuraavasti: Lohjanjärveltä seitsemästä pisteestä, kustakin sekä vesinäytteet (4.5.1993) (pinnasta, välikerroksesta ja pohjalta) että pohjasedimentti (24.6.1993) (putkinoudin, 0-5 cm) ja Wisaforest Oy:n (Pietarsaari, 7.5.1993) ja Metsä-Botnia Oy:n (Kaskinen, 20.10.1993) purkualueilta viidestä pisteestä. Jälkimmäisistä sedimentti otettiin 3 cm:n syvyyteen saakka. Kovalta pohjalta (Kaskinen, pisteet 26 ja 39) näyte kaavittiin Ekman-noutimella. Näytteet säilytettiin kylmässä (+2 °C) ja esikäsiteltiin ja analysoitiin mahdollisimman nopeasti (enintään 3-4 d) (Lohjanjärvi) tai pakastettiin (Pietarsaari ja Kaskinen) myöhempää käsittelyä varten.

Malliekosysteemialtaiden lähtevästä vedestä (altaan sisäpuolelta) otettiin kertainäytteet kolmena eri päivänä elo-lokakuussa 1993. Näytteet pakastettiin ja analysoitiin myöhemmin. Samoin tehtiin sedimenttinäytteille, jotka otettiin altaiden tyhjentämisen yhteydessä 9.11.1993. Näytemateriaali koostui altaiden pohjahiekan pintakerroksesta n. yhden senttimetrin syvyydeltä ja n. 140 cm² alalta.

Vesinäytteet

Kompleksinmuodostajat määritettiin ruotsalaisen IVL:n (Institutet för Vatten- och Luftvärdsforskning) ohjeen (Lennart 1990) mukaisesti tietyin sovellutuksin. Vesinäyte haihdutettiin kuivaksi ja kompleksinmuodostajat derivoitiin booritrifluoridimetanoli kompleksilla. Näytteeseen lisättiin fosfaattipuskuria neutraloimiseksi ja kompleksinmuodostajat uutettiin liuottimeen, josta tehtiin injektio kaasukromatograafiin varustettuna massaselektiivisellä ilmaisimella.

Kompleksinmuodostajien pitoisuuden määrittäminen tehtiin ulkoisen standardin menetelmän mukaan käyttäen tunnettujen puhtaiden malliaineiden pitoisuutta määrittämiseen. Suurimman intensiteetin massafragmentteja käytettiin pitoisuuden määrittämiseen.

Analyysien saanto mitattiin lisäämällä tislattua veteen sekä järviveteen (Lohjanjärvi) eri pitoisuuksia puhtaita malliaineita (EDTA & DTPA). Saanto oli n. 60-80 % järvivedessä. Tislatussa vedessä saanto oli vain n. 25-50 %.

Sedimenttinäytteet

Sedimenttinäytteet suodatettiin ja lyofilisoitiin. Kompleksinmuodostajat uutettiin happamalla asetoniuutolla lyofilisoiduista näytteistä. Näytteet kuivattiin, derivoitiin ja analysoitiin kuten vesinäytteetkin. Sedimentin huokosveden pitoisuus määritettiin kuten vesinäytteiden. Analyysien saanto mitattiin lisäämällä kunkin näytteen rinnakkaisnäytteeseen tunnettu pitoisuus kompleksinmuodostajia (saannot n. 60-80 %).

3 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

3.1 Malliekosysteemi

Malliekosysteemikokeista analysoitiin näytteitä sekä ECF- että TCF-pilotvesillä syötetyistä altaista. Vesinäytteistä ei löytynyt kompleksinmuodostajia (Taulukko 1). Tulos selittyy osaksi syötettyjen pilotvesien suurilla laimenemiskertoimilla (800-1200). Jos pilotvesien kompleksinmuodostajapitoisuudet ovat olleet tasolla 5-10 mg/l, ei yhdisteitä olisi pitänyt juuri havaitakkaan. Lisäksi näytteet otettiin altaiden poistoaukkojen läheltä, jolloin vedestä allaskäsittelyn aikana mahdollisesti erottuneet kompleksinmuodostajat eivät olisi mukana. Jälkimmäiseen viittaisi se, että kompleksinmuodostajia löytyi kuitenkin sedimentin kiintoaineesta (Taulukko 1). Eli ne vähäiset määrät, jotka ovat joutuneet allassysteemiin, ovat ainakin osaksi sitoutuneet vesikerroksen partikkeleihin ja painuneet pohjalle. Ilmiö olisi mahdollisesti sama kuin merellisillä purkualueilla (ks. alla).

Taulukko 1. Malliekosysteeminäytteiden kompleksinmuodostajat (vesi, mg l⁻¹, sedimentti, mg kg⁻¹(ka).

Näyte	Näytteen laatu		EDTA	DTPA
TCF	vesi	26.8 1993	<0,005	<0,005
	vesi	8.9.1993	<0,005	<0,005
	vesi	7.10.1993	<0,005	<0,005
	sedimentti	9.11.1993	5,2	<0,005
	sed.suodosvesi	9.11.1993	<0,005	<0,005
ECF	vesi	26.8 1993	<0,005	<0,005
	vesi	8.9.1993	<0,005	<0,005
	vesi	7.10.1993	<0,005	<0,005
	sedimentti	9.11.1993	7,3	<0,005
	sed.suodosvesi	9.11.1993	<0,005	<0,005

3.2 Vesistönäytteet

Wisaforest Oy:n (Pietarsaari) ja Metsä-Botnia Oy:n (Kaskinen) edustojen merialueilta kompleksinmuodostajia löytyy vain sedimenteistä (Taulukot 2 ja 3). Näytteet, joissa on suurimmat pitoisuudet, on otettu pisteistä, jotka eivät ole purkuputkien välittömässä läheisyydessä. Pietarsaaren edustalla (merellä) eniten kompleksinmuodostajia oli pisteessä, joka sijaitsee sedimentaatioalueella (Lehtinen ja Sarkkula 1986). Pienimmät pitoisuudet olivat näytteissä, jotka materiaaliltaan olivat lähes pelkkää hiekkaa. Tämä viittaa kompleksinmuodostajien saostumiseen orgaanisen aineksen myötä. Kaikkiaan tulokset osoittavat, että sekä Kaskisten että Pietarsaaren alueella on muitakin kompleksinmuodostajien päästölähteitä kuin tehtaot. Tämä käy ilmi erityisesti Pietarsaaren Luodonjärven (Taulukko 2, piste L6, padottu makeavesiallas) sedimentin suurehkoista pitoisuuksista. EDTA:n eräs todennäköinen päästölähde on järveen laskevien jokien varsilla olevat kunnalliset puhdistamot. Muilla kuin tehdaspäästöillä on tässä tapauksessa ilmeinen vaikutus merialueiden tausta-arvoihin.

Lohjanjärvellä EDTA:ta näyttää löytyvän lähes joka puolelta sedimentin pintakerroksista (Taulukko 4). Paperitehtaan jätevesien purkupaikan luona olevissa pisteissä (33, 291, 35 ja 29) määrät selittyvät päästökohdan läheisyydellä (Taulukot 4 ja 5). Samaan viittaavat myös aikaisempien tutkimusten (Kuusi ym. 1973, Hiismäki ja Virtanen 1984 ja Niemelä ja Mentu 1986) tiedot järven virtausoloista ja jätevesien leviämisestä. Piste 91 (Isoselkä) tulokset kuvaavat mitä ilmeisemmin Lohjan kaupungin ja siellä sijaitsevien teollisuuslaitosten päästöjä. Piste 64 tulokselle, muita selvästi isommalle EDTA-pitoisuudelle sedimentin kiintoaineessa ei toistaiseksi ole selitystä.

Nyt saatujen tulosten perusteella näyttää siltä, että ainakin osa vesistöihin joutuneista kompleksinmuodostajista päätyy kiintoaineen myötä sedimentteihin. Luotettavan kuvan saamiseksi siitä, millaisista ainemääristä sedimentaatioissa on kyse edellyttää lisää analyysijä yhdistettynä kunkin päästövesistön sedimentaatioalueiden kartoittamiseen ennen näytteenottoon ryhtymistä. Sedimentaation kvantitatiivinen määrittäminen on toisaalta osaedellytys kompleksinmuodostajille pohjalietteissä tapahtuvien muutosten selvittämiseksi.

Sedimenttien kiintoaineiden EDTA-pitoisuuksissa esiintyvät suurehkot erot antavat myös aiheita tarkistaa vielä kertaalleen GC-MS menetelmän toimivuuden. Ainakin teoriassa on mahdollista, että näytteissä, joissa on paljon orgaanista ainetta, saattavat jotkut tekijät häiritä analysointia. Asia on kuitenkin tarkistettavissa tarvittaessa.

Taulukko 2. Pietarsaaren edustan vesistönäytteiden kompleksinmuodostajat (näytteet otettu 7.5.1993) (vesi mg l⁻¹, sedimentti mg kg⁻¹(ka)).

Näytepiste	Näytteen laatu	EDTA	DTPA
p 54	1 m vesi	< 0,005	<0,005
	3,5 m vesi	< 0,005	<0,005
p 62	1 m vesi	< 0,005	<0,005
	7 m vesi	< 0,005	<0,005
	14 m vesi	< 0,005	<0,005
p 64	1 m vesi	< 0,005	<0,005
	9 m vesi	< 0,005	<0,005
	17 m vesi	< 0,005	<0,005
p L5	1 m vesi	< 0,005	<0,005
p L6	1 m vesi	< 0,005	<0,005
p 54	sedimentti (0-3 cm)	6,2	<0,005
p 62	sedimentti (0-3 cm)	111,1	<0,005
p 64	sedimentti (0-3 cm)	0,5	<0,005
p L5	sedimentti (0-3 cm)	12,5	<0,005
p L6	sedimentti (0-3 cm)	649,1	<0,005

Sedimentin huokosvesi: kaikki näytteet < 0,005 mg/l EDTA, DTPA

Taulukko 3. Kaskisten edustan vesistönäytteiden kompleksinmuodostajat (näytteet otettu 20.10.1993) (vesi mg l⁻¹, sedimentti mg kg⁻¹(ka)).

Näytepiste	Näytteen laatu	EDTA	DTPA
p Ka 19	1 m vesi	< 0,005	<0,005
	7 m vesi	< 0,005	<0,005
	13 m vesi	< 0,005	<0,005
p Ka 26	1 m vesi	< 0,005	<0,005
p Ka 31	1 m vesi	< 0,005	<0,005
	8 m vesi	< 0,005	<0,005
	15 m vesi	< 0,005	<0,005
p Ka 39	1 m vesi	< 0,005	<0,005
	7 m vesi	< 0,005	<0,005
	13 m vesi	< 0,005	<0,005
Purkuputken suu 1m	vesi	< 0,005	<0,005
	4m vesi	< 0,005	<0,005
p Ka 19	sedimentti (0-3 cm)	10,5	<0,005
p Ka 26	sedimentti (0-3 cm)	1,2	<0,005
p Ka 31	sedimentti (0-3 cm)	193,9	<0,005
p Ka 39	sedimentti (0-3 cm)	0,7	<0,005
Purkuputken suu	sedimentti (0-3 cm)	1,9	<0,005

Sedimentin huokosvesi: Kaikki näytteet < 0,005 mg/l EDTA, DTPA

Taulukko 4. Lohjanjärven sedimenttinäytteiden (0-5 cm) kompleksinmuodostajat (näytteet otettu 24.6.1993).

Näytepiste	Syvyys, (m)	EDTA (DTPA)			
		Sedimentin kuiva-aineessa (mg kg ⁻¹ , ka)		Sedim. huokosvedessä mg l ⁻¹	
Piste 33	8	< 0,01	(<0,01)	0,32	(<0,01)
Piste 291	15	< 0,01	(<0,01)	0,03	(<0,01)
Piste 35	15	< 0,01	(<0,01)	0,03	(<0,01)
Piste 29	17	0,09	(<0,01)	0,07	(<0,01)
Piste 64	15,5	0,60	(<0,01)	0,04	(<0,01)
Piste 23	30	< 0,01	(<0,01)	0,01	(<0,01)
Piste 91	54	< 0,01	(<0,01)	0,97	(<0,01)

Taulukko 5. Lohjanjärven vesinäytteiden kompleksinmuodostajat (näytteet otettu 4.5.1993) (mg l⁻¹).

Näytepiste	Syvyys, (m)	EDTA	DTPA
33 (lähinnä purkuojan suuta, n. 0,5 km)	1	0,10	<0,01
	5	0,09	<0,01
	7,5	0,67	<0,01
291 (alavirtaan, n. 2 km)	1	0,05	<0,01
	10	0,04	<0,01
	15	0,16	<0,01
35 (alavirtaan, n. 3,5 km)	1	0,02	<0,01
	10	0,08	<0,01
	13,5	0,04	<0,01
29 (ylävirtaan, n. 2 km) (sekoitin lähellä!)	1	0,03	<0,01
	10	0,05	<0,01
	15,5	0,04	<0,01
64 (ylävirtaan, n. 10 km)	1	<0,01	<0,01
	10	<0,01	<0,01
	15	<0,01	<0,01
23 (ylävirtaan, n. 17 km Lohjansaari länsipuol- elta kiertäen)	1	<0,01	<0,01
	20	<0,01	<0,01
	30	<0,01	<0,01
91 (=Isoselkä, ylävirtaan, n. 6 km pisteestä 23)	1	<0,01	<0,01
	30	0,02	<0,01
	54	<0,01	<0,01

KIRJALLISUUS

- Hiismäki P. ja Virtanen M. 1984, Jäteveden talvinen kulkeutuminen ja vaikutus happitilanteeseen Lohjanjärven eteläosassa. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, tutkimusselostus 12 s. + liitteet (8).
- Kuusi J., Kuoppamäki R. ja Virtanen M. 1973. Tutkimus Metsäliiton Selluloosa Osakeyhtiön Kirkniemen tehtaan jäteveden vesistössä leviämisestä ja laimenemisesta, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, tutkimusselostus 16 s. + liitteet (9).
- Lehtinen K. ja Sarkkula J. 1986. Pietarsaaren edustan virtaus- ja sedimentaatiomittaukset syksyllä 1985 ja talvella 1986. Vesihallitus/Hydrologian toimisto, Helsinki, tutkimusraportti 31 s.
- Lennart K. 1990, Bestämningsmetod för komplexbildare i vatten, IVL-Stockholm 2.11.1990, moniste 3 s.
- Niemelä S. ja Mentu J. 1986. Lohjanjärven eteläosan hygieenis-bakteriologinen selvitys, Helsingin yliopiston mikrobiologian laitos, tutkimusraportti 18 s. + liitteet (31).

HAPPIKEMIKAALIEN KÄYTTÖÖN PERUSTUVAN MASSANVALKAISUN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSIA

OSA V Kirjallisuusselvitys

Ari Langi

Oy Keskuslaboratorio KCL
PL 70, SF-02151 Espoo

Julkaisija
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä
Elokuu 1994

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)
Ari Langi

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)
Happikemikaalien käyttöön perustuvan massanvalkaisun ympäristövaikutuksia
Osa V Kirjallisuusselvitys

Julkaisun laji
Tutkimusraportti

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

Osa I Yhteenvetoraportti	Osa IV Kompleksinmuodostajat vesistöissä
Osa II Kemiaallinen ja biologinen karakterisointi	Osa V Kirjallisuusselvitys
Osa III Malliekosysteemitutkimus	

Tiivistelmä

Tässä kirjallisuusselvityksessä on keskitytty kuvailemaan kloorittomien massanvalkaisujen reaktioiden pääpiirteet ja tarkastelemaan kompleksinmuodostajien ja raskasmetallien vesistövaikutuksista julkaistuja tietoja. Työn pohjana on ollut KCL:n aiempi, samaa aihepiiriä käsittelevä kirjallisuusselvitys, jota on täydennetty läpikäymällä KCL:n tietokantahakujen tuloksia.

Tiedot tehdasmaittaisten TCF-jätevesien vesistövaikutuksista ovat hajanaiset ja niukat. Teoreettiset ja myös laboratoriotutkimusten tiedot viittaavat voimakkaaseen orgaanisen aineen päästön alenemaan. Tiedot kroonisten toksisten vaikutusten osalta ovat vaihtelevia ja määrältään niukkoja.

Kompleksinmuodostajien akuutti toksisuus on vähäinen. EDTA ja DTPA ovat kestäviä yhdisteitä, ja niiden pilkkoutuminen muiksi yhdisteiksi kestää Suomen vesistöissä ainakin useita kuukausia.

Vesistön tyypilähteenä kompleksinmuodostajien merkitys tulee olemaan tasoa alle 10 %, keskimäärin muutamia prosentteja, vesistön luonnollisesta tyypipitoisuudesta. Kompleksinmuodostajien hitaasta pilkkoutumisesta johtuen typen vapautuminen rehevöittävään muotoon viivästyy sisävesissä.

Kemiaallisen metsäteollisuuden jätevesien merkitys raskasmetallikuormittajana Suomessa on vähäinen. Käytettävissä olevien tietojen pohjalta päädytään laskennallisesti tulokseen, ettei toksisia pitoisuuksia ilmenisi missään purkuvesistössä nykyisilläkään kuormituksilla. Kompleksinmuodostajien käyttö tulee edelleen vähentämään toksisten vaikutusten syntymahdollisuutta, sillä kompleksinmuodostajilla on kyky lieventää raskasmetallien toksisia vaikutuksia sitomalla metallit liukoisiksi ja pysyviksi kelaateiksi. Kompleksinmuodostajien käytön seurauksena ei ole odotettavissa raskasmetallien liukenemista vesistösedimenteistä, mutta metallien sitoutuminen vesistöissä lähelle purkukohtaa ilmeisesti estyy, ja ne leviävät purkuvesistössä laajemmalle alueelle pienempinä pitoisuuksina.

Asiasanat (avainsanat)

Kirjallisuusselvitys, massateollisuus, valkaisu, jätevesi, ympäristövaikutukset, kompleksinmuodostajat, metallit

Muut tiedot

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja
- sarja A 189

ISBN

951-47-9700-0

ISSN

0786-9592

Kokonaissivumäärä

S. 169-195

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Painatuskeskus Oy
PL 156, 00101 Helsinki

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus
PL 250, 00101 Helsinki

Utgivare
Vatten- och miljöstyrelsen

Utgivningsdatum
Augusti 1994

Författare (uppgifter om organet: namn, ordförande, sekreterare)
Ari Langi

Publikation (även den finska titeln)
Miljökonsekvenser vid blekning av massa med syrekemikalier
Del V Litteraturöversikt

Typ av publikation	Uppdragsgivare	Datum för tillsättandet av organet
Forskningsrapport		

Publikationens delar

Del I Sammandragsrapport	Del IV Komplexbildare i recipienten
Del II Kemisk och biologisk karakterisering	Del V Litteraturöversikt
Del III Försök i modellekosystem	

Referat

I denna litteraturutredning har vi koncentrerat oss på att beskriva huvuddragen i reaktioner vid klorfri massablekning och på att skärskåda information som publicerats om komplexbildares och tungmetallers inverkan på vattendragen. Arbetet baserar sig på en litteraturutredning inom samma ämnesområde som KCL tidigare publicerat och som nu kompletteras med resultaten av en genomgång av KCL:s databas.

Uppgifterna om TCF-avloppsvattens inverkan på vattendragen är spridda och knapphändiga. Både teoretiska fakta och den information man kan utläsa ur laboratorieundersökningar tyder på en kraftig minskning av utsläppen av organiska ämnen. I fråga om den kroniska toxiska inverkan är uppgifterna varierande och kvantitativt knapphändiga.

Komplexbildarnas akuta toxicitet är obetydlig. EDTA och DTPA är stabila föreningar och i finländska vattendrag torde det ta minst flera månader innan de spjälks till andra föreningar.

Som kvävekälla i vattendragen kommer komplexbildarnas betydelse att representera en nivå på under 10 %, i medeltal några procent, av vattnens naturliga kvävehalt. På grund av komplexbildarnas långsamma spjälkning fördröjs kvävet frigörelse i eutrofierande form i insjöarna.

Den kemiska skogsindustrins avloppsvatten har i Finland föga betydelse som tungmetallbelastare. På basis av tillgängliga uppgifter kan man kalkylmässigt sluta sig till att det inte ens med nuvarande belastning förekommer några toxiska halter någonstans i avflödena. Användningen av komplexbildare kommer att ytterligare minska risken för uppkomst av toxisk inverkan, emedan komplexbildarna har förmågan att lindra tungmetallernas toxiska inverkan genom att de binder metallerna till lösliga, stabila chelater. Man behöver alltså inte vänta sig att tungmetallerna till följd av användningen av komplexbildare löser sig från vattendragssedimenten, men bindningen av metallerna i vattendragen kommer sannolikt att förhindras, varvid de breder ut sig i recipienten på ett större område och i lägre halter.

Sakord (nyckelord)

Litteraturöversikt, massaindustri, blekning, avloppsvatten, miljöpåverkan, komplexbildare, metaller

Övriga uppgifter

Seriens namn och nummer	ISBN	ISSN
Vatten- och miljöförvaltningens publikationer	951-47-9700-0	0786-9592
- serie A 189		
Sidantal	Språk	Pris
S. 169-195	Finska	
		Sekretessgrad
		Offentlig
Distribution	Förlag	
Tryckericentralen Ab	Vatten- och miljöstyrelsen	
PB 516, 00101 Helsingfors, Finland	PB 250, 00101 Helsingfors, Finland	

Published by
National Board of Waters and the Environment

Date of publication
August 1994

Author(s)
Ari Langi

Title of publication
Environmental effects of ECF- and TCF-bleached pulp mill effluents
Part V Literature review

Type of publication
Research report

Commissioned by

Parts of publication

Part I Summary report
Part II Chemical and biological characterization
Part III Model ecosystem studies

Part IV Complexing agents in surface waters
Part V Literature review

Abstract

This report focuses on the main aspects of the reactions occurring in chlorine-free bleaching of pulp as described in the literature and on published information on the environmental effects of complexing agents and heavy metals. The work was based on an earlier KCL review of the literature on the subject and complemented by examining the results of KCL's database searches.

The information available on the effects of factory-scale TCF discharge into water systems is scattered and meagre. Theoretical information and laboratory findings indicate a substantial decrease in discharge of organic substances. The views on chronic toxic effects vary and little information is available on them.

The acute toxicity of complexing agents is low. EDTA and DTPA are durable compounds and their degradation into other compounds in the Finnish water systems is like to take several months at least.

As a source of nitrogen in water systems, complexing agents will amount to less than 10 %, a few per cent on an average, of the natural nitrogen content of water systems. Due to slow breakdown of complexing agents, the release of nitrogen causing eutrophication will be delayed in inland waters.

Waste waters from the chemical wood-processing industry are a minor source of heavy metals in Finnish water systems. Calculations based on the available data indicated that no toxic concentrations would occur in any receiving water course even with current loads. The use of complexing agents will further reduce the probability of toxic effects, as they compound the metals into soluble and permanent chelates. The use of complexing agents is not expected to cause heavy metals to be dissolved from the sediment in the water system, but they probably will prevent the sedimentation of metals close to the discharge point, and the metals will thus spread out over a larger area in lower concentrations

Keywords

Literature review, pulp industry, bleaching, waste water, environmental effects, complexing agents, metals

Other information

Series (key title and no.)
Publications of the Water and Environment
Administration - series A 189

ISBN
951-47-9700-0

ISSN
0786-9592

Pages
P. 169-195

Language
Finnish

Price

Confidentiality
Public

Distributed by
Painatuskeskus Oy
P.O. Box 516, FIN-00101 Helsinki, Finland

Publisher
National Board of Waters and the Environment
P.O. Box 250, FIN-00101 Helsinki, Finland

OSA V

SISÄLLYS

	Sivu
1 JOHDANTO	177
2 VALKAISUREAKTIOT	177
2.1 Yleistä	177
2.2 Otsoni	178
2.3 Vetyperoksidi	179
3 VALKAISUJÄTEVEDET	179
4 KOMPLEKSINMUODOSTAJIEN VESISTÖVAIKUTUKSET	180
4.1 Kompleksinmuodostajien kemiasta	180
4.2 Kompleksinmuodostajat jätevesissä	181
4.3 Kompleksinmuodostajien ekologinen merkitys	181
4.4 Tutkimustuloksia kompleksinmuodostajista vesiekosysteemissä	183
5 RASKASMETALLIT	185
5.1 Suomen maaperän raskasmetallipitoisuudet	185
5.2 Raskasmetallien määrät kasveissa ja puissa	185
5.3 Vesistöjen metallimäärät Suomessa	186
5.4 Yleiskuvaus raskasmetallien biologisista vaikutuksista	188
5.5 Arvio metsäteollisuuden jätevesien raskasmetallien vesistövaikutuksista	189
6 YHTEENVETO	191
KIRJALLISUUS	192
LIITE	195

1 JOHDANTO

Tämä kirjallisuusselvitys on osa Vesi- ja ympäristöhallituksen koordinoimaa tutkimusprojektia "Happikemikaalien käyttöön perustuvan massanvalkaisun ympäristövaikutuksia".

Tutkimusprojektin käynnistysvaiheessa päätettiin laatia kirjallisuusselvitys peroksidi- ja otsonivalkaisujen jätevesien ympäristövaikutuksista. Koska oli ilmeistä, ettei julkaistua kirjallisuutta ole runsaasti, rajattiin selvityksen laajuus käytettävän kokonaistyöajan mukaan (kymmenen työpäivää). Selvityksen pohjana päätettiin käyttää Oy Keskuslaboratorion (KCL) noin vuosi sitten tekemää kirjallisuusselvitystä "Metallit ja kompleksinmuodostajat jätevesipäästöinä"¹, joka tuli päivittää uusimmilla julkaistuilla tiedoilla.

Selvitystä varten on haettu KCL:n artikkelitietokannasta artikkelit tästä aihepiiristä vuosilta 1992-93 ja hakujen tulostamat viitteet on käyty läpi. Lähdeaineisto on kokemuksen mukaan kattava etenkin metsäteollisuuden osalta.

Selvityksen teossa on tulkittu niin, että otsoni ja vetyperoksidi eivät ole sellaisenaan valkaisun jätevesipäästöissä esiintyviä eikä näiden reagoimatta jääneiden valkaisukemikaalien ympäristövaikutuksiin paneuduta. Sen sijaan kompleksinmuodostajat ja metallit kulkeutuvat jätevesien mukana vesistöön, ja näiden vaikutusmekanismeja selostetaan, ja tietojen puutteellisuudesta johtuen osin spekuloidaankin. Tältä osin pääosa tekstistä on edellä mainitusta KCL:n kirjallisuusselvityksestä.

Muilta osin on keskitytty esittämään valkaisureaktioiden pääpiirteet sekä viimeisimmät julkaistut tiedot kloorittomien valkaisujen jätevesien ominaisuuksista.

2 VALKAISUREAKTIOT

2.1 Yleistä

Sulfaattimassan jäännösligniini ennen valkaisua on edelleen rakenteeltaan aromaattista. Sen reaktiivisia, vapaita fenolisia hydroksyyliiryhmiä on noin yksi neljää aromaattista rengasta kohden². Happidelignifiointi vähentää ryhmien määrää edelleen tasolle yksi kymmentä rengasta kohden. Fenolisten hydroksyyliiryhmien lisäksi sulfaattimassan jäännösligniinissä on myös jonkin verran reaktiivisia stilbeeni-, styreeni- ja enolirakenteita³. Myös kondensoitumista ja propyyilisivuketjujen pelkistymistä tapahtuu keitossa. Nämä rakenteelliset muutokset johtavat keiton jälkeisen jäännösligniinin vaikempaan hapetettavuuteen ja hydrolysoitavuuteen verrattuna ennen keittoa vallinneeseen tilanteeseen.

Valkaisukemikaalit voidaan jakaa reaktiivisuutensa perusteella kolmeen ryhmään⁴:

1. Reaktiivisin ryhmä, joka reagoi kaikkien aromaattisten ligniiniyksiköiden kanssa. Tähän ryhmään kuuluvat kloorikaasu (Cl_2), otsoni (O_3) ja peroksihapot (RCOOOH).

2. Pääasiallisesti vapaita fenolisia hydroksyyli-ryhmiä sisältävien ligniinirakenteiden kanssa reagoivat valkaisukemikaalit klooridioksidi (ClO_2) ja happi (O_2).
3. Tiettyjen funktionaalisten ryhmien, kuten karbonyyli-ryhmien ja alifaattisten kaksoissidosten kanssa reagoivat kemikaalit hypokloriitti (NaOCl) ja vetyperoksidi (H_2O_2) alkalisissa oloissa.

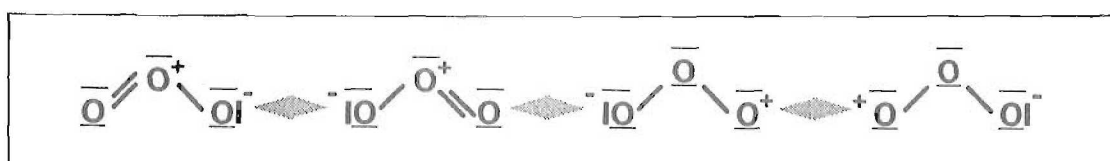
Valkaisukemikaalien teho perustuu niiden valkaisuoloissa muodostamiin reaktiivisiin ioneihin, jotka luonteidensa perusteella voidaan ryhmittää taulukon 1. mukaisesti ³:

Taulukko 1. Valkaisureagenssien kemiallinen luonne.

Valkaisureagenssi	Valkaisukemikaalista muodostuva reaktiivinen muoto	
Cl_2	Cl^+	elektrofiili
O_3	$^+\text{O}-\text{O}-\text{O}^-$	elektrofiili
RCOOOH	HO^+	elektrofiili
O_2	$\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$	elektrofiili
ClO_2	$\cdot\text{OClO}$	elektrofiili
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{alk.})$	HOO^-	nukleofiili
NaOCl	ClO^-	nukleofiili

2.2 Otsoni

Otsonia kuvataan neljän resonanssimuodon avulla kuvan 1 mukaisesti ⁴:



Kuva 1. Otsonin resonanssimuodot.

Molekyylin "positiivinen pää" on reaktiivisempi kuin "negatiivinen" ja otsoni reagoi siten elektrofiilina. Elektronivajana ionina se reagoi herkästi ligniinin elektronirik- kaiden rakenneyksiköiden kanssa, jolloin ligniini pilkkoutuu ja hapettuu. Pääreaktiot ovat elektrofiilinen aromaattinen substituutio, sitä seuraavat hapetusreaktiot sekä sivuketjujen kaksoissidosten elektrofiiliset additiot.

Otsoni on erittäin reaktiivinen valkaisukemikaali ja se reagoi sekä ligniinin, että hiilihydraattien kanssa jo alhaisissa lämpötiloissa. Valkaisuissa otsonista muodostuvat radikaalit, mm. hydroksyyli- ja hydroperoksyyliradikaali reagoivat epäselektiivisesti ja mm. depolymeroivat selluloosaa ja muuttavat hiilihydraattien rakennetta helpommin pilkkoutuvaksi.

Ligniinin aromaattisen renkaan hydroksylaatio, demetylaatio ja sykloadditio tuottavat osittain samoja reaktiotuotteita (esim. kinoneja, mukonihappoja) kuin esim. kloori ja samalla ligniinin reaktiivisuus ja liukoisuus lisääntyvät. Massan delignifioitumista tapahtuu otsonin liittyessä ligniinin sivuketjujen tyydyttämättömiin rakenteisiin.

2.3 Vetyperoksidi

Alkalisissa oloissa syntyy reaktiivinen anioni HCOO^- , joka reagoi elektronivajaiden ligniinirakenteiden kanssa. Reaktiokohteet ovat siten otsonille vastakkaiset. Elektronivajaita rakenteita ovat mm. karbonyyliryhmät ja enolirakenteet. Reaktioissa syntyy karboksyylijohdannaisia alkalisten hajoamis- ja hapetusreaktioiden kautta. Myös vetyperoksidista syntyy epäselektiivisesti reagoivia radikaaleja.

3 VALKAISUJÄTEVEDET

TCF-sulfaattisellua tekevien tehtaiden jätevesitietoja on julkaistu hyvin niukasti. Ensimmäinen otsonia käyttävä tehdasvalkaisu lienee Union Campin Franklinin tehdas USA:ssa. Sen valkaisuensekvenssi on OZ(EO)D^5 . Akuutti toksisuus on tehtaan otsonivaiheessa matala ja D-vaiheen tulokset osoittavat sen olevan samanlainen kuin mikä tahansa D-vaihe. Numeerisia tehdastuloksia ei jätevesien ominaisuuksista ollut vielä TAPPI 1993 -konferenssissa maaliskuun -93 lopulla eikä EUCEPA 1993-symposiumissa huhtikuun -93 lopulla⁶.

Laboratoriovalkaisujen suodosten toksisuus näyttää Chirat:n ja Lachenalin tulosten perusteella varsin vähäiselle erilaisilla TCF-sekvensseillä⁷. Ne eivät poikenneet merkittävästi myöskään ODED-sekvenssistä paitsi viherlevätestin osalta, jossa TCF-jätevedet (OZP ja OPZ) olivat noin kolme kertaa vähemmän myrkyllisiä kuin ODED.

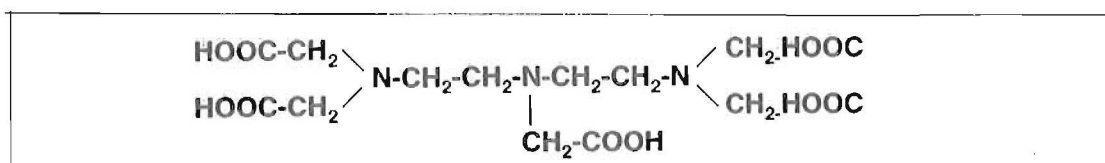
Kanadalainen tutkijaryhmä on valkaissut laboratoriossa tehdassellua (havusulfaatti) sekvensseillä $(\text{C}_{90}\text{D}_{10})\text{E}$, $(\text{D}_{50}\text{C}_{50})\text{E}$, D_{100}E , OD_{100}E , OQP ja OZEP. Suurin krooninen toksisuus oli TCF-suodoksilla⁸. Vesikirpun (*Ceriodaphnia*) lisääntymisen perusteella arvioituna sekvenssit ovat huonoimmasta parhaaseen lueteltuina: $\text{OZEP} > \text{OQP} > (\text{C}_{90}\text{D}_{10})\text{E} = (\text{D}_{50}\text{C}_{50})\text{E} > \text{D}_{100}\text{E} > \text{OD}_{100}\text{E}$. Kalan (fathead minnow "rasvapäämutu") poikasten kasvun estymisen perusteella sama arvostelu tuottaa tuloksen: $(\text{C}_{90}\text{D}_{10})\text{E} \approx (\text{D}_{50}\text{C}_{50})\text{E} = \text{D}_{100}\text{E} > \text{OZEP} > \text{OQP} > \text{OD}_{100}\text{E}$. Kalojen (kirjolohi, *Oncorhynchus mykiss*) vierasaine-entsyymisysteemi (MFO:na mitattuna) aktivoitui merkittävästi vain $(\text{C}_{90}\text{D}_{10})\text{E}$ - ja $(\text{D}_{50}\text{C}_{50})\text{E}$ -sekvenssien jätevedestä.

Ruotsissa on SSVL Miljö 93 -projektin tuloksina julkaistu kahden sa-sellutehtaan TCF-tuotannon aikaisten jätevesien kemiallisten analyysien tuloksia, joissa valkaisuensekvenssinä on ollut OQPP⁹. Toinen TCF-jätevesi käsiteltiin pilot-kokoisessa aktiivilietelaitoksessa erinomaisin tuloksin: päästöarvot COD 8,6 kg/t (käsittämätön 29,5) ja BOD₇ 0,2 kg/t (käsittämätön 17,4). Jätevesistä analysoitiin myös hartsi- ja rasvahappoja sekä steroleita ja triterpeenialkoholeja. Niiden määrät todettiin aktiivilietekäsittelyn jälkeen hyvin pieniksi puhdistustehon ollessa yli 95%. Vertailtaessa ECF- ja TCF-jätevesiä, katsoivat Dahlman ja Mörck jätevesien erojen johtuvan enemmän muista tekijöistä kuin valkaisusta.

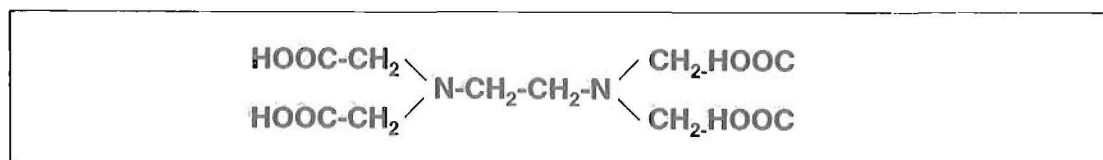
4 KOMPLEKSINMUODOSTAJIEN VESISTÖVAIKUTUKSET

4.1 Kompleksinmuodostajien kemiasta

Kaksi metsäteollisuudessa eniten käytettyä kompleksinmuodostajaa ovat EDTA (etyleenidiamiinitetraetikkahappo) ja DTPA (dietyleenitriamiinipentaetikkahappo). Näiden lisäksi myös polyfosfonihappoa lisätään jonkin verran ¹. Muualla kuin metsäteollisuudessa yleinen kompleksinmuodostaja on NTA (nitrilotrietikkahappo), jota käytetään mm. pehmentimenä tietyissä kemianteollisuuden tuotteissa ja hyvin yleisesti pesuaineissa. DTPA:n rakenne on esitetty kuvassa 2. ja EDTA:n kuvassa 3.



Kuva 2. DTPA:n rakennekaava.



Kuva 3. EDTA:n rakennekaava.

DTPA:ta voidaan luonnehtia keinotekoiseksi aminohapoksi, jonka molekyylissä on kolme typpiatomia ja viisi karboksyyli ryhmää. Molekyyli paino on 394. EDTA:ssa on kaksi typpiatomia ja neljä karboksyyli ryhmää. EDTA:n molekyyli paino on 292.

Nämä yhdisteet muodostavat veteen liukenevia, syklisiä ja stabiileja kompleksiyhdisteitä metalli-ionien kanssa. Komplekseille on tyypillistä mm. se, että metallin ja kompleksinmuodostajan välillä on useampi kuin yksi sidos. Tuloksena on luja rakenne, jossa metalliatomi on sitoutunut molekyylin sisälle.

Taulukossa 2 on tärkeimpien metallien logK-arvoja. Niistä on pääteltävissä, että DTPA-kelaatit ovat hieman pysyvämpiä, ja että kolmenarvoinen rauta muodostaa molemmilla stabiileimman kompleksin. Stabiilius kasvaa voimakkaasti pH:n noustessa ja on suurimmillaan noin pH:ssa 10, jonka jälkeen seuraa lievä lasku.

Molempia kaupataan noin 40%:na liuoksena natriumsuoloina¹⁰. Yksi kilo tätä EDTA liuosta pystyy kelatoimaan 1 moolin metallia ja DTPA vastaavasti 0.8 moolia.

EDTA muodostaa enemmän, mutta heikompia sidoksia kuin DTPA. Tästä johtuen EDTA:ta käytetään enemmän pesuvaiheissa ja DTPA:ta varsinaisessa valkaisuissa.

Taulukko 2. EDTA:n ja DTPA:n logK-arvoja eri metalleille.

	EDTA	DTPA
Rauta, Fe ³⁺	25,1	28,6
Elohopea, Hg ²⁺	21,8	26,7
Kupari, Cu ²⁺	18,8	21,1
Nikkeli, Ni ²⁺	18,6	19,6
Kadmium, Cd ²⁺	16,5	18,9
Lyijy, Pb ²⁺	18,0	18,8
Koboltti, Co ²⁺	16,3	18,4
Sinkki, Zn ²⁺	16,5	18,3
Rauta, Fe ²⁺	14,3	16,5
Mangaani, Mn ²⁺	14,0	15,1
Kalsium, Ca ²⁺	10,7	10,7
Magnesium, Mg ²⁺	8,7	9,0

4.2 Kompleksinmuodostajat jätevesissä

Järjestelmällisiä tietoja kompleksinmuodostajien määristä ja käyttäytymisestä sulfaattisellutehtaan jätevesissä ei toistaiseksi ole löydettävissä.

Saunamäki on tehnyt laboratoriomittaisella aktiivilietepuhdistamolla tehdasjätevesien käsittelytutkimuksia, joiden tulokset ovat kompleksinmuodostajien osalta seuraavat¹¹:

- kompleksinmuodostajien käyttö nosti käsittelemättömän kokonaisjäteveden typpipitoisuutta verrattuna kloorivalkaisuun; reduktio käsittelyssä oli 65%
- EDTA ei hajonnut aktiivilietepuhdistamossa, mutta alumiinisulfaattisaostus poisti 65-75%
- TCF-kokonaisjäteveden EDTA-pitoisuus oli tasoa 35 mg/l.

Tehdasmittaisista analyysituloksista on pääteltävissä, että ilmastetussa altaassa EDTA:n reduktio voi olla luokkaa 50% ja pitoisuustaso käsittelemättömässä kokonaisjätevedessä luokkaa 30 mg/l (Metsä-Botnia/KCL, julkaisematon tulos).

4.3 Kompleksinmuodostajien ekologinen merkitys

Kompleksinmuodostajia on tutkittu mahdollisina ympäristöongelmina ainakin kaksikymmentä vuotta. Metsäteollisuudessa niiden pääasiallinen tähänastinen käyttökohde on ollut mekaanisen massan valkaisu, ja käyttö kemiallisen massan valkaisussa on niin uutta, ettei julkaistuja tutkimuksia ole. Metsäteollisuutta koskevat tutkimukset kompleksinmuodostajien vesistövaikutuksista ovat pääosin 10-20 vuotta sitten tehtyjä eikä niiden metodiikka ja tavoitteenasettelu siten ole ajanmukainen ja riittävä pitävien päätelmien tekemiseksi mahdollisista tulevista vesistövaikutuksista. Seuraava tarkastelu on tästä syystä epätarkka ja johtopäätöksinä on esitetty vain ilmeisen kiistattomat.

EDTA:n ja DTPA:n mikrobiologinen hajoaminen luonnossa tapahtunee parhaiten muiden hiilen lähteiden läsnäollessa¹², jolloin maaperässä EDTA:n hajoamisaste on 10-52% 18 vuorokaudessa. $\text{NH}_4\text{Fe-EDTA}$:n on todettu hajoavan optimiolioissa 5:ssä vuorokaudessa jopa 89%:sti ja lopputuotteena on CO_2 ja NH_3 ¹³. Vesistössä tapahtuvaa hajoamista paremmin jäljittelevässä testissä on hajoamisaste ollut 30 vuorokauden jälkeen 5-50% EDTA:n ollessa vähemmän kestävä kuin DTPA (Hampshire, Technical Information).

Valkaisun yhteydessä käytetystä EDTA:sta tai DTPA:sta kulkeutuu osa jätevesien purkuvesistöön. Pieni mahdollisuus on myös kaatopaikalle sijoitettuun lietteeseen sitoutuneiden kompleksinmuodostajien uuttumisesta joko pinta- tai pohjavesiin. Ilman tutkimustietoaakin on oletettavissa, että pääosin ko. kulkeutuminen tapahtuu rautakelaatteina, mutta ilmeisesti myös muut valkaisu-liemessä olevat metalli-ionit sitoutuvat em. kompleksinmuodostajiin. Siten kompleksinmuodostajia käytettäessä valkaisu-jäteveden kaikki raskasmetallit ovat todennäköisesti EDTA/DTPA-komplekseina samalla kun kompleksinmuodostajat ovat osin sidottuina metallikomplekseihin ja yliannostuksesta johtuen osin vapaina.

Kun kompleksinmuodostajiin sidotut metalli-ionit pysyvät liukoisine ja inaktiivisine, aiheutunee tästä metallien vähäisempi pidäytyminen puhdistamolietteeseen ja siten suhteellisesti suurempi päästö vesistöön. Absoluuttisen määrän muutos riippuu kompleksinmuodostajien käyttöönoton yhteydessä tehtävistä muista prosessimuutoksista.

Kompleksinmuodostajien (siis EDTA:n ja DTPA:n) merkitys purkuvesistössä perustuu kahteen seikkaan: 1) niiden sisältämään tyypeen ja 2) niiden voimakkaaseen kykyyn sitoa metalli-ioneja kompleksimuotoon.

Jos oletetaan EDTA:n annosteluksi 1 kg/t sellua ja vedenkäytöksi 40 m³/t, ja että valkaisuvesi johdetaan sellaisenaan puhdistamoon, jossa EDTA ei hajoa lainkaan, saadaan tästä aiheutuvaksi EDTA-pitoisuudeksi 25 mg/l ja typpipitoisuudeksi 2,4 mg/l vesistöön johdettavassa jätevedessä. Laimennuskertoimella 100 päädytään siis purkuvesistön typpipitoisuuden lisäykseen, joka on tasoa 5-10% luonnonvesien kokonaistypen pitoisuudesta. Tällöin kyseessä olisi siis tyyppi, joka on EDTA-molekyylin osa ja siten tosiasiallisesti ei voi aiheuttaa lannoitusvaikutusta ennen molekyylin pilkkoutumista. Jos kompleksinmuodostajan tyypestä vapautuu 50% jäteveden käsittelyssä sellaiseen muotoon, joka joutuu jäteveden mukana vesistöön, olisi pitoisuuslisä vesistössä siis alle 5%.

EDTA:n hajoaminen luonnonvesissä on ilmeisesti hyvin hidasta, joten on oletettavaa, että jätevesien kompleksinmuodostajien tyyppi tulee potentiaalisesti rehevöittämistekijäksi niissä purkuvesistön osissa, jotka ovat kaukana päästökohteesta. Rehevöitymisen ilmeneminen, ts. levämassan lisääntyminen, riippuu typpipitoisuuden ohella monista muistakin tekijöistä. Teoreettisesti on ennuste siten se, että kompleksinmuodostajien tyyden rehevöittävä vaikutus ilmenee purkuvesistön etäisissä osissa ja on suuruudeltaan selvästi alle 10% vesistön alkuperäisestä rehevyydestä. Tyyden merkitys rehevöittäjänä suomalaisissa purkuvesistöissä on edelleen kokonaisuutenakin kiistanalainen, joten edellä sanottu arvio on varsin spekulatiivinen ja täsmentynee vasta uusien tutkimusten avulla.

Metalli-ionien kompleksoinnilla on vesistön ekosysteemin kannalta kaksi päämerkitystä: 1) veden raudan sitoutuminen ja 2) veden ja vesieliöiden metallien liukoisuusmuutokset.

Raudan limnologinen merkitys on keskeinen fosforin kierrossa, jossa se toimii hapellisissa oloissa fosforin sitojana sedimenttiin. Tämä tapahtuu saostusreaktioilla, jotka ilmeisesti estyvät raudan ollessa kompleksoituneena. Jätevesikuormituksesta tuleva rautalisäys on sellutehtaiden purkuvesistöissä hyvin pieni, lähipurkualueita lukuunottamatta alle 1% luonnonvesien rautapitoisuudesta.

Jos oletetaan, että EDTA-pitoisuus on jätevedessä tasoa 20 mg/l ja jätevesien laimennuskerroin purkualueella 100, on laskennallinen raudansitoutumispotentiaali vesistövedessä tasoa 50 $\mu\text{g/l}$ rautaa eli karkeasti 10 % sisävesien rautapitoisuudesta. Siten jätevesien EDTA ei muodosta merkittävää sedimentin fosforin liuottamispotentiaalia, joka käytännössä olisi myös rehevöittämispotentiaali. Vähäinen teoreettinen mahdollisuus tästä poikkeavaan tilanteeseen syntyy, jos EDTA:n hajoaminen on äärimmäisen hidasta ja johtaisi pitkäaikaisessa kuormitustilanteessa EDTA:n rikastumiseen purkuvesistöissä.

Vahvojen kompleksinmuodostajien, kuten EDTA:n ja DTPA:n ekotoksikologinen merkitys pohjautuu nimenomaan niiden kykyyn kompleksoida raskasmetalleja. EDTA:n akuutti toksisuus on vähäinen, LC50(96h) on tasoa 100 mg/l kaloille ¹⁴. Kun useimpien raskasmetallien toksisuus ilmenee etenkin ionimuotoisena ¹⁵, on yleispiirteitä se, että kompleksinmuodostajat vähentävät niiden suoraa toksisuutta. Toisaalta raskasmetallien poistuminen vesifaasista hidastunee kompleksinmuodostuksen vuoksi, jolloin niiden mahdollisuus joutua vesieliöihin kasvaa ajallisesti. Teoriassa myös runsas altistuminen sitomattomille kompleksinmuodostajille voi johtaa vesieliöiden hivenmetallien puutteeseen samalla kun ko. tilanne voi toimia lääkinnällisesti eliöihin jo sitoutuneiden raskasmetallien vaikutusten vähentäjänä.

Monien yleisimpien raskasmetallien biologinen merkitys on pääpiirtein se, että liian pienet pitoisuudet aiheuttavat erilaisia puutostiloja ja liian suuret pitoisuudet puolestaan johtavat myrkytyksiin. Pienten kompleksinmuodostajakonsentraatioiden vaikutusta vesieliöihin pitkäaikaisessa altistustilanteessa ei voi em. syistä ennustaa täsmällisesti.

Laboratoriotutkimuksissa on havaittu, että esim. kadmium siirtyy kalan kidusten läpi vapaana ionina 1000 kertaa nopeammin kuin EDTA-kompleksina ¹⁶. EDTA:ta on menestyksellisesti käytetty herkkien eläinten keinoruokinnassa ravinnon raskasmetallien haittavaikutusten ehkäisemiseen ¹⁷, ja niiden on todettu vähentävän kudosten eräiden raskasmetallien määriä parantamalla ko. metallien erittymistä ^{18, 19}. Yleistäen voidaan kompleksinmuodostajia (EDTA ja DTPA) pitää raskasmetallien suorien biologisten vaikutusten lieventäjinä. Eräissä tapauksissa saattaa kuitenkin ilmetä jonkun metallin toksisuuden lisääntymistä, kun EDTA sitoo ko. toksiselle metallille antagonistisen (so. vaikutuksia estävän) metallin kompleksiin ²⁰. Tällaisen ilmiön käytännön merkityksestä ei ole arvioita.

4.4 Tutkimustuloksia kompleksinmuodostajista vesiekosysteemeissä

Ruotsissa IVL on selvittänyt 1970-luvun alusta lähtien DTPA:n ja EDTA:n ympäristövaikutuksia. Tulokset osoittivat, että ko. kompleksinmuodostajat ovat korvaamat-

tomia massa- ja paperiteollisuudelle, eivätkä ne aiheuta negatiivisia ympäristövai-
kutuksia ²¹. Viimemainittuun päätelmään päädyttiin seuraavista syistä ²²:

1. EDTA ja DTPA esiintyvät jätevesissä rautakomplekseina eivätkä ne voi muuntua muiden metallien komplekseiksi, koska rautakompleksin stabilisuus on suurin.
2. EDTA ja DTPA ovat biokemiallisesti vaikeasti hajoavia, mutta jätevesien purkuvesistön reuna-alueilla ne todennäköisesti hajoavat.
3. Ne hajoavat valon vaikutuksesta, mikä on todennäköisin syy niiden poistumiseen resipientissä.
4. EDTA ja DTPA eivät aiheuta elohopean liukenemista vesistöjen pohja-sedimenteistä, eivät vaikuta elohopean metyloitumiseen, eivätkä muuta kalojen metallipitoisuuksia.
5. Ne eivät ole toksisia, mutageenisia tai bioakkumuloituvia.

Kun IVL:n tutkimusten mukaan vesistöistä ei löytynyt juuri lainkaan kompleksinmuo-
dostajia tilanteessa, joissa niiden pitoisuuksien olisi tullut jätevesianalyysien
perusteella laskettuna olla merkittäviä, on oletettavaa, että kompleksinmuodostajat
muuntuvat fysikaalisesti tai kemiallisesti vesistössä muotoon, johon jäteveden
analysointiin käytetty menetelmä ei sovellu ²³. Kompleksinmuodostajien kohtalo
purkuvesistöissä jää IVL:n tutkimusten perusteella avoimeksi.

KCL:ssa tehtiin 1973-74 joitakin biotestejä EDTA:lla seuraavin tuloksin ²⁴:

1. Veden EDTA lisää sedimenttiin sitoutuneen kuparin siirtymistä kaloihin.
2. Veden EDTA alentaa kalojen elohopeapitoisuutta.
3. EDTA:n hajoaminen vedessä on hidasta ja puoliintumisaika useita kuukausia.

Testiohjelmat olivat hyvin suppeita ja tulosten varmuusaste myös menetelmällisistä
puutteista johtuen on siten lähinnä viitteellinen. Em. tuloksille löytyy kuitenkin
runsaasti tukea kirjallisuudesta. KCL:n testeissä ilmeni kuitenkin sekä kaloissa että
viherlevissä ylimääräistä limanmuodostusta, jonka yhteyttä kompleksinmuodostajiin ei
varmennettu eikä havainnolle löydy myöskään tukea kirjallisuudesta.

Erään saksalaisen tutkimuksen mukaan EDTA-Fe(III) kompleksit voivat muuntua
valokemiallisissa reaktioissa luonnonvesissä. Etenkin kesäaikana nämä reaktiot ovat
suhteellisen tehokkaita Keski-Euroopan joissa. Talvella hajoamisaika pitenee niin
paljon, että suurin osa komplekseista kulkeutuu merelle asti ²⁵. Pintavedestä
valmistetussa juomavedessä on Saksassa havaittu EDTA-pitoisuuksia 10-45 $\mu\text{g/l}$ ²⁶.
Rhein-joen yläjuoksulla on mitattu EDTA-pitoisuuksia noin 10 $\mu\text{g/l}$ ja alajuoksulla
noin 25 $\mu\text{g/l}$, joista saadaan EDTA-virtaamaksi 1000 ja 5000 kg päivässä ²⁷.
Juomaveden valmistuksessa tästä EDTA-pitoisuudesta saadaan pois 40-70%
käytetystä tekniikasta riippuen. Tämän perusteella luonnonvesissä esiintyviä EDTA-
komplekseja voidaan pitää hyvin kestävinä myös voimakkaita kemiallisia hapettimia
ja adsorbentteja vastaan.

5 RASKASMETALLIT

5.1 Suomen maaperän raskasmetallipitoisuudet

Kattavaa aineistoa Suomen puuston raskasmetallipitoisuuksista ei löydetty. Seuraavassa tarkastellaan maaperän raskasmetallipitoisuuksia, joiden oletetaan antavan viitteitä myös puuaineksen raskasmetallien pitoisuuseroista eri puolilla maata.

Geologinen tutkimuskeskus on kartoittanut perusteellisesti alkuaineiden esiintymistä Suomen maaperässä. Tulokset esitetään kartastossa. Analysointikohteena ollut moreenin hienoaaines ja näytetiheys on ollut yksi näyte 300 neliökilometriä kohden. Näytteet on otettu vuonna 1983.

Tutkimuksissa on todettu, että parhaiten kallioperää ja elinympäristöä kuvaavaksi sekä helposti saatavaksi ainekseksi Suomessa on osoittautunut moreeni ja sen hienoaaines ($< 0,06$ mm), joka on syntynyt mannerjään vaikutuksesta kallioperästä. Alueelliset erot raskasmetallien pitoisuuksissa ovat suuret ja käyvät hyvin ilmi kartoista, joita ei tässä yhteydessä esitetä.

Geologian tutkimuskeskus on myös kartoittanut Suomen pohjavesien metallipitoisuuksia, joista liitteessä 1. on taulukoituna keskiarvo- ja mediaanipitoisuuksia²⁸. Liitteessä on pohjaveden ottoalueet jaettu kolmeen kategoriaan: lähteet, kuilukaivot ja kallioporakaivot. Mittauksia on suoritettu hiekka- ja soramaasta, moreenista, savi- maasta ja peruskalliosta.

5.2 Raskasmetallien määrät kasveissa ja puissa

Puiden raskasmetallipitoisuuksista eri osissa Suomea ei ole löydetty tietoja. Sammalia ja jäkäliä on sen sijaan tutkittu melko runsaasti ilmeisesti niiden indikaattoriluonteen vuoksi ja niiden raskasmetallipitoisuuksien pohjalta voitaneen arvioida jakaumaa puissa maan eri osissa.

Puiden rungoilla ja oksilla kasvavat jäkälät saavat tarvitsemansa ravinteet ilmasta sekä osaksi sateen huuhtomina puiden lehvästöstä. Siten ne kuvastavat hyvin ilmalevintäisen kuormituksen vaikutuksia. Eniten käytetty jäkälä raskasmetallien ilmassa tapahtuvan leviämisen tutkimisessa on sormipaisukarve, jonka metallipitoisuudet Metsäntutkimuslaitoksen koealoilla vuosina 1985-86 on esitetty taulukossa 3.²⁹

Jäkälätutkimus osoitti, että Suomen länsiosassa oli kohonneita Cd-, Cu- ja Zn-pitoisuuksia. Myös Pohjanlahden yläpuolisilla maa-alueilla ja Lapin kaivosteollisuusalueiden lähistöllä tavattiin kadmiumia kohonneina pitoisuuksina. Kuparia esiintyi myös Itä-Suomen kaivosalueiden ympäristössä ja Pohjois-Lapissa kohonneina pitoisuuksina. Suurimmat Cr-pitoisuudet olivat suurilla terästeollisuusalueilla. Lyijyn pitoisuudet olivat korkeimpia maan teollistuneessa eteläosassa ja paikallisesti pohjoisen kaivostointi-alueilla. Nikkeliä esiintyi suurimpina pitoisuuksina Lounais-Suomen rannikko-alueilla ja laajalla alueella Lapin itäosaa. Merkittävimmät alueet korkeille Fe-pitoisuuksille tavattiin lähinnä eteläosista Suomea ja Perämeren rannikkoalueilta. Korkeimmat Mn-pitoisuudet löytyivät Keski-Suomesta ja Lapista. Kohonneita sinkkipitoisuuksia tavattiin myös kaivosalueiden läheisyydessä.

Taulukko 3. Sormipaisukarve-jäkälän (*Hypogymnia physodes*) metallipitoisuuksia (g/g dw) Suomessa 1985-86.

	Keskipitoisuus	Vaihteluväli
Cd	0,70	0,12-4,25
Cr	2,13	0,30-56,0
Pb	18	1-62
Ni	2,62	0-51
Cu	7,3	3,5-199,6
Fe	544	180-3759
Mn	131	20-693
Zn	86	38-216

5.3 Vesistöjen metallimäärät Suomessa

Metalleja siirtyy vedestä sedimentoituvan orgaanisen materiaalin mukana pohjasedimentteihin. Järvien pohjasedimenteistä on pystytty osoittamaan, miten järven pinnalle tai sen valuma-alueelle tulleet metallilaskeumat ovat kehittyneet kymmenien tai satojen vuosien aikana. Normaalisissa järvessä oletetaan ylimmän 5 cm kerroksen edustavan viime vuosikymmenien metallilaskeumaa ja 18-30 cm syvyydellä olevan sedimentin teollista vallankumousta edeltänyttä tilannetta. Rikastumiskerroin saadaan, kun ylemmän kerroksen pitoisuudet jaetaan alemman kerroksen pitoisuuksilla. Mitä suurempi rikastumiskerroin on, sitä enemmän on metallia joutunut järveen viime vuosikymmenenä. Suuret rikastumiskertoimet (taulukko 4) osoittavat ihmisen toiminnasta vapautunutta metallikuormitusta ³⁰.

Raskasmetallit kulkeutuvat Itämereen pääasiassa jokien ja ilman kautta. Metallien pitoisuudet vedessä ovat hyvin pieniä verrattuna pohjasedimentteihin ja eliöihin kertyneisiin metallimääriin. Taulukossa 5. kuvataan Atlantilla ja Itämeressä mitattuja raskasmetallipitoisuuksia pintavedestä.

Rannikkovesien tilaan Suomessa vaikuttaa etupäässä jokien tuoma kuormitus. Jokien kuljettamia metallimääriä Suomen merialueille kuvataan taulukossa 6.

Taulukko 4. Raskasmetallien rikastumiskerroin (0-5cm / 18-30cm) pohjasedimenteissä.

	Etelä-Suomi	Pohjois-Suomi
Lyijy	17,8	14,4
Sinkki	6,2	2,0
Kupari	1,9	1,7
Nikkeli	1,7	1,3
Kadmium	8,1	4,8
Elohopea	6,3	2,9

Taulukko 5. Raskasmetallipitoisuuksia Itämerellä ja Pohjanmerellä (ng/kg)

	Pb	Cu	Ni	Cd
Itämeri	50-100	600-990	600-900	30-50
Pohjois-Atlantti	41	106		3-4
Pohjanmeri	31-40	220-390		17-35

Taulukko 6. Jokivesien mukana mereen kulkeutuvat metallimäärät vuonna 1988.

	Kuormitus t/vuosi (1988)					
	Cd	Pb	Ar	Cr	Cu	Zn
Perämeri	1,1	6,7	82	57	45	330
Selkämeri	0,9	4,6	100	55	108	250
Saaristomeri	0,1	1,8	26	28	13	59
Suomenlahti	0,3	3,9	13	22	32	93
Yhteensä	2,4	17	220	160	200	730

Suomen järvien raskasmetallien pitoisuustutkimuksessa, joka suoritettiin vuosina 1985-1989, jaettiin tutkittavat järvet eteläiseen (leveyspiiri < 62 astetta) ja pohjoiseen alueeseen. Tutkimuksessa saatiin taulukossa 7. lueteltuja tuloksia ³¹.

Tutkimuksessa todettiin, että teollisuuden päästöt ovat lisänneet huomattavasti Pb, Cd, Hg ja Zn laskeumia järvesiin tällä vuosisadalla, kun taas Cu ja Ni laskeumat ovat vähentyneet. Toisaalta todettiin, että Mn, Zn, Pb ja Cd pitoisuudet ovat korkeampia happamoituneissa järvissä kuin ei-happamoituneissa järvissä.

Taulukko 7. Metallipitoisuudet ($\mu\text{g/l}$) järvesissä eteläisessä ja pohjoisessa Suomessa.

	Eteläinen Suomi		Pohjoinen Suomi	
	keskiarvo	maksimi	keskiarvo	maksimi
Fe	270	1400	384	2600
Mn	41	210	26	290
Cd	0,031	0,13	0,022	0,13
Cu	0,379	2,60	0,427	3,01
Pb	0,125	0,89	0,118	0,72
Zn	5,63	28,1	2,54	20,1
Ni	0,398	5,31	0,248	2,64

5.4 Yleiskuvaus raskasmetallien biologisista vaikutuksista

Seuraava yleisluonteinen kuvaus raskasmetalleista ympäristöongelmana ja niiden vaikutusmekanismeista on pääosin kirjasta Suomen ympäristön tila (1992).

Raskasmetalleista elohopean, lyijyn ja kadmiumin tiedetään aiheuttavan ympäristö-ongelmia. Kupari, kromi, nikkeli tai sinkki ovat pieninä määrinä eliöille välttämättömiä hivenaineita, mutta suurina määrinä myrkyllisiä.

Maahiukkasiin sitoutuneet paikallaan pysyvät metallit saattavat vapautua esimerkiksi happamoitumisen seurauksena, jolloin niiden liukoisuus veteen maaperästä ja vesijohtoputkista lisääntyy. Pieneliöstö vahingoittuu liuenneiden metallien suurista pitoisuuksista maaperässä ja vesistöissä, jolloin hajotustoiminta hidastuu. Toisaalta raskasmetallit rikastuvat ravintoketjuissa kertyen ravintopyramidin huipulle eli petoeläimiin ja ihmiseen. On myös todettu, että happamien järvien pohjaeläimistöä, vesikasveja ja kaloista on löytynyt keskimääräistä suurempia alumiinin, mangaanin, sinkin, lyijyn, kadmiumin ja elohopean pitoisuuksia; esimerkkinä mainittakoon kalojen luustosta tavattu satakertainen lyijypitoisuus verrattuna luonnontilaisten järvien kaloihin.

Elohopea on Suomen luontoa kuormittavista metalleista haitallisin. Se muuntuu ja kulkeutuu ympäristössä, jolloin ravintoketjun huipulle saattaa rikastua suuria pitoisuuksia elohopeaa. Elohopea metyloituu vedessä ja maalla, jolloin syntyy alkuaine-elohopeaa huomattavasti myrkyllisempiä yhdisteitä.

Kadmium ja sen yhdisteet ovat myrkyllisiä, karsinogeenisia aineita. Kadmium kertyy ihmisen ja eläimen munuaisiin ja vahingoittaa maan pieneliöitä, jotka hajottavat eloperäistä ainesta ja tuottavat ruokamultaa. Suuri osa ihmisen ruumiiseen kulkeutuneesta kadmiumista pysyy sielä koko eliniän, sillä sen puoliintumisaika on 20 vuotta. Ympäristössä kadmium kulkeutuu rikastuen myrkyllisinä pitoisuuksina ravintoketjun yläpäässä.

Lyijy on ympäristöongelma lähinnä lyijytetyn bensiinin takia (noin 60 % kaikista ihmisen aiheuttamista lyijypäästöistä on peräisin bensiinistä). Lyijy luokitellaan erittäin haitalliseksi ympäristömyrkyksi. Alkuaineena lyijy on kemiallisesti melko tehoton, mutta alkyylilyijyt muuttuvat eliöissä myrkyllisiksi lyijy-yhdisteiksi.

Lyijy vaurioittaa maksaa, munuaisia, sukusoluja ja keskushermostoa aiheuttaen hermosto- ja kasvuhäiriöitä, immunologisen järjestelmän häiriintymistä ja geneettisiä muutoksia. Myös keskittymishäiriöiden on arveltu olevan yhteydessä hengitysilman lyijypitoisuuteen. Lyijy kertyy luuytimeen ja puoliintuu noin 10 vuodessa. Toisaalta pehmeistä kudoksista lyijy poistuu hieman nopeammin.

Kromi kertyy eliöihin. Kromiyhdisteet ovat myrkyllisiä ja hapetusluvulla 6 olevat yhdisteet karsinogeenisiä hengitettyinä.

Kupari kertyy kasveihin. Kupariyhdisteet ovat suurina pitoisuuksina myrkyllisiä. Kupari on simpukoiden nuoruusvaiheille ja leville erityisen myrkyllinen, vaikka se ei ole esimerkiksi kaloille ja ihmisille läheskään yhtä haitallista. Erityisesti pintavesissä on tavattu myrkyllisyysrajat ylittäviä pitoisuuksia.

Sinkkiyhdisteet lukuunottamatta sinkkioksideja, -sulfaatteja ja -sulfideja ovat toisen luokan myrkkijä.

5.5 Arvio metsäteollisuuden jätevesien raskasmetallien vesistövaikutuksista

Esimerkinomaisesti poimittiin VYH:n ympäristötietojärjestelmään sisältyvästä vedenlaaturekisteristä Kymijoen alaosan (vesistöalue 14.11) kaikki raskasmetallihavainnot vuodesta 1980 lähtien. Tuloksista laskettiin metallikohtaisesti vuosittaiset keskiarvot ja ne on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Kymijoen alaosan (14.11) vesistöalueen raskasmetallipitoisuudet ($\mu\text{g/l}$) vuosina 1980-1992.

Raskasmetallipitoisuudet (µg/l) eri vuosina														
	1980		-81		-82		-83		-84		-85		-86	
	N	mg/l	N	µg/l	N	µg/l	N	µg/l	N	µg/l	N	µg/l	N	µg/l
Cd	13	0,24	10	0,14	14	0,02	13	0,02	15	0,02	11	0,11	17	0,01
Cr	10	0,40	7	0,00	10	0,67	12	0,52	12	0,74	7	1,13	15	1,10
Cu	12	4,30	9	22,67	10	1,47	12	1,89	13	1,35	7	4,40	15	1,33
Fe	18	201,78	16	455,25	16	249,38	12	222,50	43	463,02	30	512,07	26	427,58
Hg	13	0,04	9	0,10	14	0,01	13	0,00	16	0,00	11	0,00	12	0,00
Mn	18	72,44	15	35,27	15	41,87	9	35,22	13	50,54	9	32,67	9	52,11
Ni
Pb	13	0,34	10	1,00	14	0,26	13	0,95	15	0,32	11	1,64	17	0,32
Zn	12	7,83	9	65,22	10	4,15	12	4,28	13	3,55	6	7,88	15	4,34

Raskasmetallipitoisuudet (µg/l) eri vuosina													Koko aineisto	
1987			-88		-89		-90		-91		-92			
	N	µg/l	N	µg/l	N	µg/l	N	µg/l	N	µg/l	N	µg/l	N	µg/l
Cd	7	0,01	7	0,01	14	0,01	2	0,00	1	0,00	.	.	124	0,06
Cr	3	0,47	4	5,70	11	2,67	1	5,00	1	3,70	.	.	93	1,21
Cu	3	1,03	4	2,27	11	1,58	1	0,00	1	1,10	.	.	98	4,00
Fe	24	164,63	58	307,57	63	420,32	35	640,00	33	751,42	14	306,00	388	421,95
Hg	5	0,01	9	0,01	13	0,01	1	0,04	116	0,02
Mn	12	26,33	8	25,75	9	42,22	12	42,83	8	30,00	.	.	137	42,73
Ni	1	0,00	1	1,00	.	.	2	0,50
Pb	7	0,15	7	0,19	14	0,21	2	0,00	1	0,00	.	.	124	0,52
Zn	3	3,00	4	280,48	11	103,94	1	26,00	1	74,00	.	.	97	34,09

Vastaavasti poimittiin ja käsiteltiin Suomenlahden itäisimmän osan (vesistöalue 91.10) aineisto. Tulokset ovat taulukossa 9.

Taulukko 9. Suomenlahden itäosan (91.10) vesistöalueen raskasmetallipitoisuudet ($\mu\text{g/l}$) vuosina 1980-1992.

Raskasmetallipitoisuudet (µg/l) eri vuosina														
	1980		-81		-82		-83		-84		-85		-86	
	N	mean	N	mean	N	mean	N	mean	N	mean	N	mean	N	mean
Cd	5	0,140	.	.
Cr	5	0,062	.	.
Cu	5	6,050	.	.
Fe	266	104,925	314	208,312	383	87,864	382	159,678	368	184,856	256	285,480	291	99,220
Hg	8	0,000	.	.	6	0,012	.	.
Mn	.	.	1	82,000
Pb	5	0,112	.	.
Zn	5	11,980	.	.

Raskasmetallipitoisuudet ($\mu\text{g/l}$) eri vuosina													Koko aineisto	
	1987		-88		-89		-90		-91		-92		N	mean
	N	mean	N	mean	N	mean	N	mean	N	mean	N	mean		
Cd	5	0,140
Cr	12	5,833	17	4,136
Cu	12	19,583	17	15,603
Fe	270	45,615	336	107,542	319	127,749	337	209,077	319	46,691	18	46,000	3859	138,206
Hg	14	0,005
Mn	5	26,600	6	35,833
Pb	5	0,122
Zn	5	11,980

Aineistot osoittavat, että rautaa lukuunottamatta on raskasmetallien pitoisuuksien seuranta kuormitetuimmissakin vesistöissä hajanaista ja tulosten vaihteluväli erittäin suuri. Vesistöpitoisuuksista ei siten ole systemaattista tietopohjaa vaikutusarvioiden tekemiseksi.

Viitteellisen kuvan metsäteollisuuden merkityksestä vesistöjen raskasmetallikuormittajana saa Noukan esittämistä kartoitustuloksista ³². Olettaen, että ongelmallisin tilanne saattaa syntyä sellutehtaan kadmiumpäästöstä hydrologisesti epäedullisessa purkuvesistössä, päästään seuraavaan "pahin mahdollinen tilanne" - arvioon: jätevettä 0,5 m³/s, jossa kadmiumia 5 $\mu\text{g/l}$, ja vesistön virtaama 20 m³/s, jossa kadmiumia 0,02 $\mu\text{g/l}$. Tällöin laskennallinen pitoisuuslisä vesistössä on prosentuaalisesti 600% ja absoluuttisesti noin 0,12 $\mu\text{g/l}$.

Kaloille kadmiumin NOEC-arvot (=No Observed Effect Concentration) ovat noin kymmenkertaisia em. laskennalliseen pitoisuuteen verrattuna. Kaikkein herkin vesieliöryhmä raskasmetallien suhteen näyttää olevan äyriäiset, joille on havaittu ensimmäisiä toksisia vaikutuksia suunnilleen edelläolevan laskennallisen esimerkin

pitoisuuksissa. Kirjallisuudessa esitetään myös tuloksia, joiden mukaan toksisten vaikutusten ilmenemiseen vaadittaisiin huomattavasti korkeampi kadmiumpitoisuus.

Kun käytännössä kaikki sellutehtaiden purkuvesistöjen pitoisuuslisäykset jäävät selvästi, usein 10-100 kertaa pienemmiksi kuin edellä "pahin mahdollinen tilanne"-esimerkissä on laskettu, on suorien toksisten vaikutusten synty metsäteollisuuden purkuvesistöissä nykyisilläkin kuormitusmäärillä ja -tyypeillä hyvin epätodennäköistä. Kompleksinmuodostajien käytön vaikutus metallipäästöihin on ainakin metallien toksista luonnetta lieventävä, joten ilman voimakasta raskasmetallipäästön lisäystä ei ole odotettavissa tilanteen muuttumista nykyisestä huonompaan suuntaan. Ainoaksi teoreettiseksi mahdollisuudeksi jää pitkäaikaisen ja määrältään vähäisen kuormituksen konsentroituminen joko biologisesti tai fysikaalisesti johonkin ekosysteemin osaan, joksi voisi olettaa esim. sedimentaatioalueiden pohjaravintoa käyttävät pitkäikäiset kalat. Tällaisia vaikutuksia ei ole ilmennyt normaaleissa vesistötutkimuksissa.

Saunamäen¹¹ laboratoriossa tekemien tehdasvesien puhdistuskokeiden perusteella on pääteltävissä, että toksisten raskasmetallien suhteellinen pidättyvyys biolietteeseen vähenee TCF-tuotannon aikana, mutta puhdistamolle tuleva metallimäärä vähenee niin paljon, että kokonaispäästö vesistöön jää kloorillista tuotantoa pienemmäksi.

6 YHTEENVETO

Tiedot tehdasmittaisten TCF-jätevesien vesistövaikutuksista ovat hajanaiset ja niukat. Aineisto ei ole riittävä muodostamaan täsmällistä kokonaiskuvaa kloorikemikaaleja käyttävästä valkaisu- ja peroksidivalkaisuihin siirtymisen seurauksista vesistövaikutusten kannalta. Teoreettiset ja myös laboratoriotutkimusten tiedot viittaavat voimakkaaseen orgaanisen aineen päästön alenemaan. Tiedot kroonisten toksisten vaikutusten osalta ovat vaihtelevia ja määrältään niukkoja. Tietojen tulkintaa vaikeuttaa ilmeinen valkaisukemikaalien annostelun kokeellisuus ja siitä seuraava vaihteleva jäännöspitoisuus jätevedessä.

Kompleksinmuodostajien akuutti toksisuus on vähäinen. EDTA ja DTPA ovat kestäviä yhdisteitä, ja niiden pilkkoituminen muiksi yhdisteiksi kestää Suomen vesistöissä hyvin kauan, ilmeisesti puoliintumisaika on ainakin useita kuukausia. Kompleksinmuodostajien potentiaalinen vesistömerkitys perustuu kahteen seikkaan: 1) ne sisältävät typpeä ja 2) ne sitovat raskasmetalleja liukoiseen muotoon.

Vesistön typpilähteenä kompleksinmuodostajien merkitys tulee olemaan tasoa alle 10%, keskimäärin muutamia prosentteja vesistön luonnollisesta typpipitoisuudesta. Jokainen Suomen sisämaan selluteollisuuden purkuvesistö virtaa viime kädessä mereen, joten kompleksinmuodostajien merkitys typen lähteenä saattaa tästä syystä saada em. prosenttilukuja suuremman huomion päästöjen rajoituksista päätettäessä. Tähän saattaa vaikuttaa myös se, että typen vapautuminen rehevöittävään muotoon viivästyy sisävesissä ja sen voidaan ennustaa tapahtuvan suurelta osin vasta merialueilla. Typen yleinen merkitys vesistöjen rehevöittäjänä Suomessa on epäselvä.

Kompleksinmuodostajilla on kyky lieventää raskasmetallien toksisia vaikutuksia sitomalla metallit liukoiseksi ja pysyviksi kelaateiksi. Toisaalta metallien sitoutuminen vesistöissä lähelle purkukohtaa ilmeisesti estyy, ja ne leviävät purkuvesistöissä laajemmalle alueelle pienempinä pitoisuuksina. Jos merkittävä osa EDTA:sta tai

DTPA:sta on vesistöön menevässä jätevedessä sitomattomana, saattaa tästä aiheutua lähipurkualueella vähäistä raudan ja sen seurauksena myös fosforin liukenemista sedimentistä hyvin rautaköyhissä resipienteissä eli meressä.

Kompleksinmuodostajien käytön seurauksena ei ole odotettavissa raskasmetallien liukenemista vesistösedimenteistä. Hyvin monien luonnollisten kompleksinmuodostajien, joista tärkein on humus, ja useiden vesistöissä luonnostaan esiintyvien raskasmetallien vuorovaikutukset ovat monitahoisia ja käytettävissä olevien tietojen pohjalta vain karkeasti ennakoitavia. Joka tapauksessa ainevirroista on pääteltävissä, ettei merkittäviä vesistöongelmia ole odotettavissa arvioidun suuruisella ja tapaisella kompleksinmuodostajien käytöllä massan valkaisuissa.

Kemiallisen metsäteollisuuden jätevesien merkitys raskasmetallikuormittajana Suomessa on vähäinen. Käytettävissä olevien tietojen pohjalta päädytään laskennallisesti tulokseen, ettei toksisia pitoisuuksia ilmenisi missään purkuvesistössä nykyisilläkään kuormituksilla. Kompleksinmuodostajien käyttö tulee edelleen vähentämään toksisten vaikutusten syntymahdollisuutta.

KIRJALLISUUS

1. Laamanen, M., Langi, A., Saunamäki, R., Sillanpää, M. Metallit ja kompleksinmuodostajat jätevesipäästöinä. Sisäinen raportti. Oy Keskuslaboratorio. 1992.
2. Gellerstedt, G., Lindfors, E-L. On the structure and reactivity of residual lignin in kraft pulp fibers. - Int. Pulp Bleaching Conf. 1991, 11.-14.6.1991, 73-88.
3. Poppius-Levlin, K. Valkaisun kemia. - INSKO 11.-12.11.1992, Sellunvalkaisu viimeisin kehitys.
4. Gierer, J. Chemistry of delignification. 2. Reactions of lignins during bleaching. - Wood Sci. Technol. 20(1986), 1-33.
5. Trimble, D., Harris, W., Reeves, S., McMahon, S., Thurman, R., Additon, L. Environmental benefits of ozone-based bleaching. - TAPPI Environmental Conference 1993, 28.-31.3.1993 Boston. 583-590.
6. Trimble, D., Harris, W., Reeves, S., McMahon, S., Thurman, R., Additon, L. Environmental benefits of ozone-based bleaching. - Int. Environmental Symposium, EUCEPA, 27.-29.4.1993, Paris. 185-191.
7. Chirat, C, Lachenal, D. Ozone bleaching is the key to alternative bleaching technology. - Int. Environmental Symposium, EUCEPA, 27.-29.4.1993, Paris. 175-184.
8. O'Connor, B, Kovacs, T., Voss, R., Martel, P., Van Lierop, B. A laboratory assessment of the environmental quality of alternative pulp bleaching effluents. - Int. Environmental Symposium, EUCEPA, 27.-29.4.1993, Paris. 273-297.
9. Dahlman, O., Mörck, R. Kemisk sammansättning hos totalavloppsvatten från framställning av ECF- och TCF-blekt sulfatmassa. Sammanställning av hittills framkomna data från ett pågående SSVL Miljö 93-projekt. STFI-Meddelande A 997, 10/1993.

10. Nyman, J., Jäkärä, J. Vetyperoksidin mahdollisuudet valkaisussa. - INSKO 11.-12.11.1992, Sellunvalkaisun viimeisin kehitys.
11. Saunamäki, R. TCF-massa jätevesien käsiteltävyys biologisesti ja kemiallisesti. Sisäinen raportti. Oy Keskuslaboratorio. 1993.
12. Tiedje, J. Microbial degradation of ethylenediaminetetraacetate in soils and sediments. *Appl. Microbiology* 30 (1975): 327-329.
13. Belly, R., Lauff, J., Goodhue, C. Degradation of ethylenediaminetetraacetic acid by microbial populations from aerated lagoon. *Appl. Microbiology* 29 (1975): 787-794.
14. Nikunen, E., Leinonen, R., Kultamaa, A. Environmental properties of chemicals. Research report 91, Ministry of the environment. Helsinki, 1990.
15. Lauren, D., McDonald, D. Effects of copper on branchial ion regulation in the rainbow trout, *Salmo gairdneri* Richardson. *J. Comp. Physiol.* 155B (1985): 635-644.
16. Paert, P., Wikmark, K. The influence of some complexing agents (EDTA and citrate) on the uptake of cadmium in perfused rainbow trout gills. *Aquatic Toxicology* 5(1984):277-289.
17. Licop, S. Sodium-EDTA effects on survival and metamorphosis of *Penaeus monodon* larvae. *Aquaculture* 74(1988):239-247.
18. Dwivedi, P., Hasan, S., Srivastava, R., Athar, M. Removal of nickel by chelating drugs from the organs of nickel poisoned rats. *Chemosphere* 15 (1986): 813-821.
19. Klaassen, C., Waalkes, M., Cantilena, L. Alteration of tissue disposition of cadmium by chelating agents. *Environ. Health Perspect* 54 (1984):233-242.
20. Dieter, H., Glaser, U. Implications of heavy metal toxicity related to EDTA exposure. *Toxicol Environ. Chem.* 27 (1990): 91-95.
21. Anderson, R., Haeger, G. Result after twelve years research: Complexing agents cannot be replaced. *Svensk Papperstid.* 7/88(1985):30-31.
22. Laurent, S., Björndahl, H. Komplexbildares inverkan på den akvatiska miljön. NTA, EDTA och DTPA. IVL Rapport B921. Stockholm 1988.
23. Teknisk betydelse och miljöeffekter av starka komplexbildare använda inom skogsindustrin. SSVL Projekt 21, 1974.
24. Langi, A. Sisäinen raportti. Oy Keskuslaboratorio. 1974.
25. Frank, R., Rau, H. Photochemical transformation in aqueous solution and possible environmental fate of EDTA. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 19(1990): 55-63.
26. Dietz, F. New measuring results for EDTA pollution of drinking water. *Gas- Wasserfach: Wasser/Abwasser* 128 (1987): 286-288.
27. Brauch, H-J., Schullerer, S. Verhalten von ethylenediamintetraacetat (EDTA) und nitriloacetat (NTA) bei der trinkwasseraufbereitung. *Vom Wasser* 69 (1987): 155-164.

28. Lahermo, P., Ilmasti, M., Juntunen, R., Taka, M. Suomen Geokemiallinen Atlas, osa 1. Suomen pohjavesien hydrokemiaallinen kartoitus. Geologian tutkimuskeskus. Espoo 1990.
29. Kubin, E. A Survey of Element Concentrations in the Epiphytic Lichen *Hypogymnia Physodes* in Finland in 1985-86. In: Kauppi, K, Anttila, P., Kenttämies, K. (ed.): - Acidification in Finland. Berlin-Heidelberg 1990.
30. Wahlström, E., Reinikainen, T., Hallanaro, E.-L. Ympäristön tila Suomessa. Vesi -ja Ympäristöhallitus 1992, Helsinki.
31. Verta, M., Mannio, J., Iivonen, P., Hirvi, J.-P. etc. Trace Metals in Finnish Headwater Lakes Effects of Acidification and Airborne Load. In: Kauppi, P., Anttila, P., Kenttämies, K.: Acidification in Finland. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg 1990.
32. Noukka, K. Discharges of heavy metals from pulp and paper industry. The National Board of Waters and the Environment. 11.3.1991.

LIITE 1. SUOMEN POHJAVESIEN METALLIPITOISUUKSIA (Lahermo ym.²⁸ mukaan)

Source	Springs						Dug wells						Drilled wells	
Aquifer type	Sand and gravel		Till		Clay covered		Sand and gravel		Till		Clay covered		Bedrock	
Mean/Median	Mean	Median	Mean	Median	Mean	Median	Mean	Median	Mean	Median	Mean	Median	Mean	Median
pH	6.3	6.2	6.2	6.2	6.3	6.2	6.4	6.4	6.4	6.3	6.7	6.6	6.7	6.6
El. conductivity (EC) mS/m, 25°C	9.0	6.1	9.7	6.7	23.5	17.9	20.6	15.0	23.7	19.5	38.3	32.7	35.0	23.9
Eh mV	390	390	390	390	390	390	370	370	390	390	370	380	360	370
O ₂ %	72	72	73	78	54	55	63	65	61	62	48	45	51	45
CO ₂ mg/l	23	20	26	20	43	40	35	30	43	40	44	40	39	30
Colour mg/l Pt	11	5	12	5	16	10	16	5	19	10	20	20	20	5
KMnO ₄ consumption mg/l	8.0	4.9	8.4	4.9	8.3	6.2	11.9	6.5	14.7	9.0	13.6	9.1	10.3	6.0
Total hardness °dH	1.5	1.0	1.7	1.1	4.0	3.1	3.4	2.5	4.0	3.2	6.8	6.0	5.5	4.1
HCO ₃ mg/l	27	21	27	20	64	44	51	35	61	46	123	100	98	74
SO ₄ mg/l	8.1	5.0	7.8	5.0	21.1	17.3	17.3	10.6	17.9	13.0	34.0	23.0	18.5	11.3
Cl mg/l	6.0	2.6	6.2	2.4	15.8	8.7	15.4	7.2	17.1	9.0	25.8	13.4	36.6	12.3
F mg/l	0.16	0.10	0.15	0.10	0.42	0.17	0.17	0.10	0.16	0.10	0.51	0.25	0.42	0.10
SiO ₂ mg/l	10.4	9.9	10.5	10.0	15.2	14.2	11.1	10.3	11.6	10.9	16.5	16.6	14.0	13.0
NO ₃ mg/l	3.3	0.7	4.5	1.0	8.2	1.8	13.6	4.0	15.1	6.7	8.4	2.0	11.8	2.4
Ca mg/l	7.2	4.4	7.8	5.0	18.1	14.2	17.6	12.4	20.6	16.5	30.4	27.0	26.6	19.2
Mg mg/l	2.2	1.4	2.4	1.5	6.1	4.4	4.2	2.6	5.0	3.5	10.9	8.9	7.8	5.5
Na mg/l	3.6	2.5	3.6	2.6	10.1	7.0	9.1	5.4	10.1	6.9	22.0	11.7	25.1	8.8
K mg/l	1.9	1.0	2.1	1.0	5.2	2.6	7.8	3.1	8.7	4.3	8.2	5.1	7.1	3.2
Fe mg/l	0.33	0.05	0.19	0.05	0.71	0.07	0.53	0.07	0.40	0.07	0.63	0.16	0.92	0.10
Mn mg/l	0.03	0.02	0.04	0.02	0.20	0.02	0.08	0.02	0.09	0.02	0.19	0.07	0.23	0.05
Zn µg/l	56	20	75	20	176	30	196	50	175	50	196	60	322	100
Cu µg/l	9.4	3.0	13.0	4.0	19.0	4.5	11.4	6.0	14.5	7.0	19.0	6.0	25.3	9.0
Ni µg/l	3.7	2.0	4.4	2.0	3.8	2.0	8.6	3.0	14.8	3.0	8.0	2.0	4.6	2.0
Pb µg/l	1.2	1.0	1.3	1.0	1.2	1.0	2.3	1.0	1.8	1.0	1.1	1.0	1.2	1.0
Cd µg/l	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5
U µg/l	1.4	1.0	1.4	1.0	1.7	1.0	1.7	1.0	1.4	1.0	3.1	1.0	21.2	1.0
No. of samples (No. of U samples)	229 (109)		997 (575)		88 (72)		663 (373)		2600 (1602)		290 (232)		1027 (991)	

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA - sarja A

83. Vesihuoltolaitokset 31.12.1988 ja 31.12.1989. Helsinki 1992.
84. Sandman, Olavi; Turkia, Jaana & Huttunen, Pertti: Paleolimnologinen tutkimus metsäojituksen ja -lannoituksen vesistövaikutuksista Juupajoen Kalliojärvässä. Helsinki 1992.
85. Helsingin vesi- ja ympäristöpiiri: Uudenmaan ja Etelä-Hämeen vedet. Helsinki 1991.
86. Roila, Tuija: Pienvesien happamoitumisen seuranta vuosina 1979 - 1989.
Roos, Jaana: Puskurikapasiteetin muutokset eräissä pienjärvissä vuosien 1937 - 48 ja 1988 välillä. Helsinki 1992.
87. Ollikainen, Minna: Karjalan Pyhäjärven tila 1980-luvulla sedimentin piilevien ilmentämänä. Helsinki 1992.
88. Lepistö, Liisa: Planktonlevien aiheuttamat haitat. Helsinki 1992.
89. Rantakangas, Jorma: Perkauksen aiheuttaman kiintoainevirtaaman ennakointi. Helsinki 1992.
90. Kaijalainen, Erkki (toim.): Sonkajärven reitin vesien käytön yleissuunnitelma. Helsinki 1992.
91. Salo, Simo: The fate of chemicals spilled on water. A literature review of physical and chemical processes. Helsinki 1992.
92. Mäkirinta, Urho & Tolonen, Pasi: Vaalan Järvikylän järvien kasvillisuus järvien tilan kuvaajana. Helsinki 1992.
93. Mäkirinta, Urho: Muutoksia Alavetelin Isojärven kasvillisuudessa 1973 - 1981. Helsinki 1992.
94. Nakari, Tarja: Porvoon edustan merialueen meriveden vaikutuksista sumpputettujen ja luonnonkalojen elintoimintoihin. Helsinki 1992.
95. Torpström, Heikki & Lappalainen, Matti: Järvien biomanipulaation perusteita ja käytännön mahdollisuuksia. Helsinki 1992.
96. Salonen, Seija; Frisk, Tom; Kärmeniemi, Tellervo; Niemi, Jorma; Pitkänen, Heikki; Silvo, Kimmo & Vuoristo, Heidi: Fosfori ja typpi vesien rehevöittäjinä – vaikutusten arviointi. Helsinki 1992.
97. Assmuth, Timo; Strandberg, Tapio; Joutti, Anneli & Kalevi, Kirsti: Kemiallisesti saastuneiden maa-alueiden tutkimusmenetelmät. Helsinki 1992.
98. Kivimäki, Anna-Liisa: Tekopohjavesilaitokset Suomessa. Helsinki 1992.
99. Tanninen, Risto: Arvot ja asenteet Pyhäjoen vesiensuojelusuunnittelussa. Helsinki 1992.
100. Kuopion vesi- ja ympäristöpiiri: Rautalammin reitin vene- ja retkisatamasuunnitelma. Helsinki 1992.
101. Eloheimo, Karri: Veneily ja sen ympäristövaikutukset. Helsinki 1992.
102. Sytyke 16. Sannholm, Gun & Söderström, Mirja: Entsyymikäsittelyn merkitys sulfaattimassan valkaisuissa. Helsinki 1992.
103. Sytyke 9. Raitio, Laura: Siistausprosessin ympäristökuormitus. Helsinki 1992.
104. Sytyke 17. Jantunen, Esko: Jätevesipäästötön paperitehdas. Helsinki 1992.
105. Sytyke 10. Lehtinen, K.-J. & Tana: Effects in mesocosms exposed to effluents from bleached hardwood kraft pulp mill. Helsinki 1992.
106. Hudd, Richard; Toivonen, Anna-Liisa & Wistbacka Ralf: Malax å fiskeriutredning. Helsinki 1992.
107. Rontu, Mika: Pohjaveden alkalointi kalkkikivisuodatuksella. Helsinki 1992.
108. Kuopion vesi- ja ympäristöpiiri: Rautalammin reitti - Kansallisvesi. Helsinki 1992.
109. Sytyke 11. Junttila, Vesa: Sellutehtaan ympäristökuormitusten pienentäminen ja hallinta uudella tehdaslayoutilla. Helsinki 1992.
110. Sytyke 20. Kara, Mikko: Natrium- ja rikkitaseen säätömahdollisuuksia suomalaisessa sellutehtaassa. Helsinki 1992.
111. Kauppi, Marja: Repoveden alueen vesistöjen perusselvitys. Helsinki 1992.
112. Lindholm, Tapio (toim.): Sukkessiotutkimusten tuloksia Suomen ja SNTL:n luonnonsuojelualueilta. Helsinki 1992.
113. Sytyke 2. Hatakka, Annele; Valo, Marjatta & Lankinen, Pauliina: Puunjalostusteollisuuden jätevesien käsittely valkolahosienillä ja niiden entsyymeillä. Helsinki 1992.
114. Sytyke 19. Krogerus, Mårten & Hynninen, Pertti: Sellu- ja paperiteollisuuden päästöjen käsittelyvaihtoehdot ja kustannukset. Helsinki 1992.
115. Hyvärinen, Pekka; Salojärvi, Kalervo; Pushkin, Sergei & Ahonen, Mikko: Kalojen vaellus Oulujärvestä Oulujokeen. Helsinki 1992.
116. Ettala, Matti & Koskela, Juhani: Kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittely aktiivihiilisuodatuksella ja aktiivilietemenetelmällä. Helsinki 1992.

117. Sytyke 6. Myrén, Bertel: Suomen metsäteollisuuden tila vuonna 1995. Helsinki 1992.
118. Lyly, Olavi: Torjunta-aineiden käytön kannattavuus ja ympäristöhaittojen vähentäminen. Helsinki 1992
119. Sytyke 21. Laxén, Torolf: Organosolvkeitot. Helsinki 1992.
120. Sytyke 4. Pere, J; Thun, R; Alén, R; Kyllönen, H & Viikari, L: Metsäteollisuuden jäteliitteet. Helsinki 1992.
121. Vesihuoltolaitokset 31.12.1990. Helsinki 1992.
122. Sytyke 14. Siitonen, Heikki; Wartiovaara, Jyrki & Kasanen, Pirkko: Sellu- ja paperitehdas-integraatin ympäristönsuojelutoimien hyötyjen ja haittojen arviointi - casetutkimus. Helsinki 1992.
123. Sytyke 22. Malinen, Raimo: Skenaarioanalyysi massan valmistuksen kehitysvaihtoehdoista. Helsinki 1992.
124. Sytyke 22A. Vasara, Petri: Skenaarioiden tuottaminen ja analyysi massanvalmistukselle Suomessa 1995 - 2010. Helsinki 1992.
125. Törrtö, Heli; Kaakinen, Eero & Alasaarela, Erkki: Ympäristövaikutusten arviointi aluehallinnossa - esimerkkinä Oulun lääni. Helsinki 1992.
126. Ekholm, Matti: Suomen vesistöalueet. Helsinki 1992.
127. Aura, Erkki; Puustinen, Markku; Virtanen, Seija; Mikkola, Hannu; Luoma, Tarmo & Peltomaa, Rauno: Salaoitusmenetelmien vertailu Zaitsevon kenttäkokeessa. Helsinki 1992.
128. Sytyke 15. Puustinen, Jukka: Ravinteiden käytön optimointi metsäteollisuuden aktiivilietelaitoksissa.
Sytyke 3. Lammi, Reino & Pakarinen, Kauko: Typpiravinnelisäyksen vaikutus sellutehtaan aktiivilietelaitoksen toimintaan. Helsinki 1993.
129. Seppälä, Jyri: Ympäristöriskianalyysi teollisuudessa. Helsinki 1992.
130. Sytyke 18. Pihlaja, Kalevi (koordinaattori): Valkaistua sulfaattisellua valmistavan tehtaan jätevesien orgaanisen aineen hajoaminen ja ympäristövaikutukset. Helsinki 1993.
131. Lax, Hans-Göran; Koskenniemi, Esa; Sevola, Pertti & Bagge, Pauli: Tenojoen pohjaeläimistö ympäristön laadun kuvaajana. Helsinki 1993.
132. Sytyke 12. Kauppinen, Jyrki: Metsäteollisuuden hajuaineiden analytiikka ja seuranta. Helsinki 1993.
Sytyke 5. Välttilä, Olli: Biolietteen poltto.
133. Sytyke 10A. Lehtinen, K-J: Ecological impact of pulp mill effluents. Helsinki 1993.
134. Hirvi, Juha-Pekka (toim.): Operatiivinen ajelehtimis- ja kulkeutumismalli merialueille.
135. Nystén, Taina: Kärkölän likaantuneen pohjavesialueen geologia ja matemaattinen mallintaminen. Helsinki 1993.
136. Vesihuoltolaitokset 1991. Helsinki 1993.
137. Ullvén, Johanna: Simpukoiden soveltuvuudesta kloorifenolien tutkimiseen murtovedessä. Helsinki 1993.
138. Peura, Pekka: Happamoituminen Merenkurkun pienissä järvissä.
Peura, Pekka: Förurning av småsjöarna i Norra Kvarken. Helsinki 1993
139. Huttunen, Leena & Soveri, Jouko: Luonnontilaisen roudan alueellinen ja ajallinen vaihtelu Suomessa. Helsinki 1993.
140. Kaatra, Kai & Marttunen, Mika (toim.): Oulujoen vesistön säännöstelyjen kehittämisselvitykset. Helsinki 1993.
141. Suomela, Tapani: Tuusulan kunnan Hyrylän pohjavesialueen suojelusuunnitelma. Helsinki 1993.
142. Kauppi, Lea (toim.): Itäisen Suomenlahden lintukuolemat keväällä 1992. Helsinki 1993.
143. Lahti, Kirsti; Lepistö, Liisa; Niemi, Jorma & Färdig, Michael: Eri vesilaitosten tehokkuus levien ja erityisesti syanobakteerien poistossa. Helsinki 1993.
144. Koskimies, Pertti: Population sizes and recent trends of breeding birds in the nordic countries. Helsinki 1993.
145. Alasaarela, Erkki; Hellsten, Seppo; Keränen, Reijo; Kurttila, Terttu & Riihimäki, Juha: Säännöstelyjen järvien rantojen kunnostuksen ja hoidon periaatteet - esimerkkinä Oulujoen vesistö. Helsinki 1993.
146. Korkka-Niemi, Kirsti; Sipilä, Annika; Hatva, Tuomo; Hiisvirta, Leena; Lahti, Kirsti & Alftan, Georg: Valtakunnallinen kaivovesitutkimus. Helsinki 1993.
147. Ruonala, Seppo (toim.): SYTYKE-ohjelman projektien yhteenvedot. Helsinki 1993.
148. Ruonala, Seppo (red.): Sammandrag av projekten i programmet SYTYKE. Helsinki 1993.
149. Ruonala, Seppo (ed.): Summaries of SYTYKE-projects. Helsinki 1993.

150. Niinioja, Riitta: Lietelannan levitys ja ravinteiden huuhtoutuminen. Helsinki 1993.
151. Hynninen, Pekka (toim.): Pyhäjoen vesiensuojelun yleissuunnitelma. Helsinki 1993.
152. Pohjois-Karjalan vesi- ja ympäristöpiiri: Pohjois-Karjalan vedet ja ympäristö 1990-luvulla. Helsinki 1993.
153. Rathmayer, Hans & Juvankoski, Markku: Tiivistemattoina käytettävät geomembraanit - toiminta-vaatimukset ja materiaalinvalintakriteerit. Helsinki 1993.
154. Vertanen, Suvi: Elinkaarianalyysi ja pakkaukset. Helsinki 1993.
155. Ahtela, Irmeli: Porvoon edustan merialueen tila vuosina 1985 - 1991. Helsinki 1993.
156. Mroueh, Ulla-Maija: Orgaanisten liuotteiden käyttö Suomessa. Helsinki 1993.
157. Hudd, Richard; Leskelä, Ari & Kjellman, Jakob: Kyrönjoen alaosan kalatalousselvitykset vuosina 1980 - 1990. Helsinki 1993.
158. Hottola, Petri : Lintuvesiohjelma puntarissa - Linnustoselvitys Pohjois- Karjalan lintujärvillä. Helsinki 1993.
159. Luther, Annika: Muurahaiset ympäristön seurannassa. Kirjallisuusselvitys. Helsinki 1993.
160. Haatainen, Susanna; Hammar, Taina; Huovila, Juhani; Lahti, Erkki; Oksman, Heikki; Punju, Pirjo & Taipainen, Irmeli: Hyalotheca dissiliens -koristelevän runsastumisen syistä Rautalammin reitillä. Helsinki 1993.
161. Turun vesi- ja ympäristöpiiri: Kiskonjoen luonnontaloudellinen kehittämissuunnitelma. Helsinki 1993.
162. Porvari, Petri; Verta, Matti: Elohopea ympäristössä ja tekoaltaissa - kirjallisuuskatsaus ja arvio Vuotoksen tekoaltaan hauen elohopeapitoisuuden kehittymisestä. Helsinki 1993.
163. Grönroos, Juha: Maatalouden ammoniakkipäästöjen vähentäminen. Vähentämismenetelmien arviointitutkimus. Helsinki 1993.
164. Heikkinen, Onni (toim.): Oulujärven vesiensuojelun yleissuunnitelma. Helsinki 1993.
165. Reuna, Marja, Perälä, Jaakko ja Aitamurto, Seppo: Lumen aluevesiarvoja Suomessa vuosina 1946 - 1993. Helsinki 1993.
166. Madekivi, Olli: Alusten aiheuttamien aaltojen ja virtausten ympäristövaikutukset. Helsinki 1993.
167. Shuibo, Pan (ed.) & Loukola, Erkki (ed.): Chinese-Finnish cooperative research work on dam break hydrodynamics. Helsinki 1993.
168. Vesihuoltolaitokset 1992. Helsinki 1993.
169. Virkanen, Juhani; Heikkilä, Raimo; Lindholm, Tapio: Kerrossammalten (Hylocomium splendens) raskasmetallipitoisuudet Kuhmossa 1989. Helsinki 1994.
170. Vuori, Kari-Matti: Hydropsychidae-heimon vesiperhostoukat ympäristökuormituksen mittareina virtaavissa vesissä. Helsinki 1993.
171. Keränen, Saara & Kokko Aira: Pesosjärven yhdennetyn seurannan alueen kasvillisuus vuosina 1989 ja 1990. Helsinki 1993.
172. Kärkkäinen, Sirpa: Kolin alueen lehdot. Helsinki 1994.
173. Marttunen, Mika & Hiedanpää, Juha: Etutahojen suhtautuminen Kokemäenjoen keskiosan ja Loimijoen tulvasuojeluun. Helsinki 1994.
174. Krogerus, Kirsti & Bilaltdin, Ämer: Kyrösjärven, Parkanonjärven ja Jämijärven vesiensuojelusuunnitelma. Helsinki 1994.
175. Rutanen, Ilpo: Etelä-Suomen vanhojen metsien kovakuoriaiset I. Helsinki 1994.
176. Rönkkömäki, Mauno: Hydrologisten mallien käyttö turvetuotantoalueiden vesiensuojelutekniikan kehittämisessä. Helsinki 1994.
177. Lindholm, Tapio & Airaksinen, Outi (toim.): Talaskankaan metsä- ja suoalueen luonnonsuojeluintentoinnit. Helsinki 1994.
178. Dahlbo, Helena: Kiinteän yhdyskuntajätteen metallivirrat – tutkimuksen kokeellinen osa ja yhteen-veto. Helsinki 1994.
179. Sandman, Olavi; Kauppi, Lea & Tossavainen, Tarmo: Metsäojitusten ja -lannoitusten aiheuttamien ravinnehuuhtoutumien pidättäminen järvisuonnetuksiin.
Sandman, Olavi; Turkia, Jaana & Huttunen, Pertti: Metsätalouden pitkäaikaiset vaikutukset suurissa järvissä, Kuhmon Änättijärven ja Lentuan sedimenttitutkimus. Helsinki 1994.
180. Lapin vesi- ja ympäristöpiiri: Lapin vesistöt ja ympäristö 1990-luvulla. Lapin vesien käytön, hoidon ja suojelun kehittämissuunnitelma. Helsinki 1994.
181. Malve, Olli; Ekholm, Petri; Kirkkala, Teija; Huttula, Timo & Krogerus, Kirsti: Säkylän Pyhäjärven virtaukset, ravinnekuormitus ja rehevyystaso. Helsinki 1994.

182. Kaila-Kangas, Leena; Kangas, Risto & Piirainen, Helena: Ympäristöasennebarometri. Helsinki 1994.
183. Vertanen, Päiviö & Viitasaari, Sauli: Nahanvalmistuksen jätehuolto ja jätevesien käsittely. Helsinki 1994.
184. Repo, Maire & Hämäläinen, Maria-Leena (toim.): Teollisuuden vesitilasto 1992. Helsinki 1994.
185. Valovirta, Ilmari & Heino, Mikko: Maanilviäiset ympäristön tilan seurannassa. Helsinki 1994.
186. Jämsen, Minna: Tekojärvien ja padottujen jokisuvantojen vaikutus Kalajoen veden laatuun. Helsinki 1994.
187. Kemikaaliohjelmatyöryhmä: Kemikaalien aiheuttamien ympäristöriskien hallinta. Vesi- ja ympäristöhallituksen toimintaohjelma. Helsinki 1994.
188. Paula Mononen & Peter Lozovik (toim.): Acidification of inland waters. Helsinki 1994.

Tässä esiteltävät tutkimustulokset pyrkivät vastaamaan viime vuosina usein esitettyihin kysymyksiin sellun valmistuksen vesistövaikutuksista siirryttäessä perinteisestä kloorivalkaisusta happivalkaisuun ja klooridioksidivalkaisuun. Tutkimuksessa selvitettiin eri tavoin valkaistujen sellujätevesien kemiallisia ominaisuuksia sekä biologisia vaikutuksia toksisuustestein ja malliekosysteemikokein.

Valkaisumenetelmien välillä ei havaittu eroa jätevesien myrkyllisyysvaikutusten osalta. Valkaisujätevedet ovat toksisia, mutta toksisuus häviää aktiivilaitosten puhdistuksessa. Vaikutukset malliekosysteemiin olivat rehevöittäviä pikemmin kuin ekosysteemin toimintaa estäviä. Aikaisempiin vastaaviin tutkimuksiin verrattuna vaikutukset malliekosysteemiin olivat pienimpien joukossa. Jätevesien vaikutukset johtuivat todennäköisesti puuraaka-aineesta peräisin olevista orgaanisista aineista, eivät jätevesien sisältämistä klooriyhdisteistä.